# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU LUNDI 23 MAI 1960.

### PRÉSIDENCE DE M. ÉMILE-GEORGES BARRILLON.

---

## CORRESPONDANCE, OUVRAGES PRÉSENTÉS OU REÇUS.

M. **Alain Horeau** prie l'Académie de bien vouloir le compter au nombre des candidats à la place vacante, dans la Section de Chimie, par la mort de M. *Paul Lebeau*.

L'Académie est informée de la XVIII[e] **Annual Pittsburgh Diffraction Conference** qui se tiendra du 9 au 11 novembre 1960 au Mellon Institute.

M. **Hans Stille**, élu Correspondant pour la Section de Géologie, adresse ses remercîments à l'Académie.

M. **Gustave Ribaud** fait hommage à l'Académie d'un Ouvrage de **Eugène** et **Geneviève Darmois** intitulé : *Électrochimie théorique*, dont il a écrit la *Préface*.

Les Ouvrages suivants sont présentés

par M. **Henri Villat** : Mémorial des sciences mathématiques, CXLI. *Mécanique non linéaire. Les oscillateurs à régimes quasi sinusoïdaux.* par Augustin Blaquière ;

par M. **Gustave Ribaud** : Mémorial des sciences physiques. LXIV. *Séismométrie théorique*, par M[me] S. Duclaux.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Collection de monographies de chimie organique. Compléments au Traité de chimie organique. III. *Chromatographie en chimie organique et biologique*. Ouvrage publié sous la direction de Edgar Lederer. Volume II. *Applications en chimie biologique*.

2° Jean Torlais. *Inventaire de la correspondance et des papiers de Réaumur conservés aux Archives de l'Académie des sciences de Paris.*

3° The Ciba Foundation for the promotion of international co-operation in medical and chemical research. *Report for* 1959.

4° Association scientifique des Pays de l'Océan Indien. *Répertoire des*

*principales organisations scientifiques de l'Océan Indien. I. Ceylan.*

5° Expéditions polaires françaises. Missions Paul-Émile Victor. 209. *Physio-pathologie de l'altitude. Bibliographie,* par J. Rivolier et P. Biget; 210. *Abaque pour sondages électriques sur glace,* par L. Cagniard. *Premier essai de mesure électrique d'épaisseur d'un glacier,* par Mme C. Queille-Lefèvre, MM. Bauer et Girard.

6° Alfred Kastler. *Jean Cabannes,* 1885-1959.

7° *Genetical and physiological studies on collybia velutipes.* Inaugural dissertation by Karin Aschan-Åberg.

8° *A flash photolysis study of fluorescein.* Inaugural dissertation by Lars Lindqvist.

9° *Studies on the ecology, taxonomy and physiology of Swedish insect-associated blue stain fungi, especially the genus ceratocystis.* Inaugural dissertation by Aino Mathiesen-Käärik.

10° *Grafted skin. Observations on innervation and other qualities.* Akademisk avhandling av Bengt Pontén.

11° *On the excretion and the metabolism of histamine.* Akademisk vhandling av Kerstin Lindahl-Kiessling.

12° *Some problems in logical model-theory.* Akademisk avhandling av Lars Svenonius.

13° *Spontaneous and X-ray-induced somatic aberrations in* solanum tuberosum *L.,* by Aage Heiken (Thèse, Uppsala).

14° *Stereochemical studies on arylsubstituted carboxylic acids with special reference to the relationship between the optical rotary dispersion and configuration,* by Berndt Sjöberg (Thèse, Uppsala).

15° *Free erythrocyte copro- and protoporphyrin. A methodological and clinical study,* by Lars Wranne.

16° *Hidrogeologia de la region de Puerto Deseado,* por Nicolas Konzewitsch.

17° United States atomic energy commission. *Public availability of reports abstracted in nuclear science abstracts.* Book 1 and 2.

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

## DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE PHYSIQUE. — *Expérimentation d'un missile pour recherches en haute atmosphère.* Note de M. **Maurice Roy.**

1. Je voudrais signaler à l'attention de l'Académie, pour en souligner la signification scientifique et les possibilités d'extension, une expérience qui vient d'être accomplie avec un succès total par l'Office National d'Études et de Recherches Aéronautiques, le 5 mai 1960, à 19 h 24, à partir de la base d'essais de la Marine nationale en l'île du Levant.

Cette expérience est la première d'une série préparée en accord avec le Service Technique Aéronautique pour étudier les conditions aérothermodynamiques dans lesquelles s'opère la rentrée dans l'atmosphère d'un mobile à très grande vitesse.

2. Le moyen d'expérimentation ou missile de recherche, dont la « tête de rentrée » est ici le support de l'étude expérimentale entreprise, est constitué par une fusée à quatre étages, munis chacun d'un propulseur à poudre, ces propulseurs étant allumés successivement et après détachement de l'étage précédemment actif, de façon à réaliser une trajectoire prédéterminée et appropriée à la recherche en cause.

3. Le dernier étage porte tous les instruments de mesure ainsi que l'appareillage d'émission et de modulation pour la transmission radioélectrique des signaux traduisant les mesures. Ce système multiplex à division de fréquences, du type à modulations de fréquence et d'amplitude, est associé à des détecteurs successivement commutés ([1]), qui ont permis ici de fonctionner avec 41 voies, dont 33 consacrées à des mesures manométriques et thermiques réparties sur la « tête de rentrée » en étude.

La même émission porteuse H. F. du missile, captée par des récepteurs à terre comparés deux à deux, fournit par mesure des différences de phase des signaux enregistrés la différence des distances du mobile aux récepteurs en cause. La précision du trajectographe basé sur ce principe ([1]), dont l'application postule la connaissance d'un point de la trajectoire, fourni ici par le point de départ, dépend de l'échelle et de la forme de la figure pyramidale constituée dans l'espace à chaque instant par le mobile et par quatre récepteurs. Tous les récepteurs transmettent par voie hertzienne H. F. leurs informations à un poste central.

Le 5 mai, la plus grande distance du mobile aux récepteurs atteignait 370 km et quatorze postes récepteurs étaient répartis sur une large

zone géographique, la distance maximale entre deux de ces postes atteignant 490 km.

4. L'expérience effectuée le 5 mai comportait l'allumage successif et à la montée des 1er, 2e et 3e étages. Le 3e étage, devenu inerte et restant solidaire du 4e, après avoir culminé à 150 km d'altitude, devait être séparé dans la descente à 45 km d'altitude, puis le 4e étage être allumé et s'accélérer jusqu'à atteindre la vitesse de 8 000 km/h à l'altitude de 25 km, point central en ce cas pour l'étude de « rentrée » projetée.

Le programme ainsi fixé et à réalisation prévue par voie automatique a été complètement et exactement rempli.

Tous les instruments de mesure, de transmission et de recueil des mesures, ainsi que de trajectographie, ont fonctionné sans aucune défaillance. En 6, 15 mn de description de la trajectoire, plus de 150 000 mesures ont été effectuées et recueillies. L'enregistrement sur bande magnétique a permis d'effectuer, au siège de l'O. N. E. R. A. où sont centralisés les équipements appropriés, la « lecture à vue » sur oscillographe et le dépouillement automatique de telles mesures, 12 h après le tir du missile de recherche.

5. En allumant le 4e étage à la montée pour viser de plus hautes altitudes, le missile de recherche en question aurait atteint une altitude supérieure à 300 km, qu'un faible allégement du 4e étage porterait à 375 km. L'expérience effectuée le 5 mai prouve ainsi que la France dispose maintenant d'un missile complètement approprié à des recherches scientifiques diverses, et notamment spatiales, s'étendant au-delà de l'ionosphère.

6. Je ne pourrais citer ici assez complètement les principaux auteurs et coopérants des recherches, études et opérations consacrées le 5 mai par un succès qui a couronné justement leurs persévérants efforts. Mais, il est à noter que cette expérience confirme l'intérêt majeur de l'unité de pensée et de responsabilité dans une opération d'ensemble de ce genre, depuis la conception du missile de recherche jusqu'à son utilisation, dépouillement des résultats compris.

(1) M. Roy, H. Le Boiteux, P. Lygrisse, J. Zakheim, R. Dugay, G. Moussette, R. Benoist, R. Laurentjoye, R. Gouillou et P. Palmieri, *La Recherche aéronautique*, n° 43, O.N.E.R.A., 1955.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention d'un intermédiaire dans une synthèse totale de la céto-11 œstrone.* Note (*) de MM. **Max Mousseron**, **François Winternitz** et **Joseph Diaz**.

La réaction de Diels-Alder avec les acétoxy-diènes de la série hydronaphtalénique permet d'aboutir à des composés tétracycliques ayant la structure D-homo nor-18 de stéricité convenable et susceptibles de conduire à une œstrone possédant une fonction oxygénée en position 11 ou 12.

On a montré auparavant ([1]) à ([4]) que les acétates d'énols de l'acétyl-1 cyclohexène et de l'aldéhyde cyclohexylidène acétique sont des diènes donnant facilement des produits d'addition avec les diénophiles classiques.

Nous avons étendu ce type de condensation à des acétates d'énols de la série hydronaphtalénique.

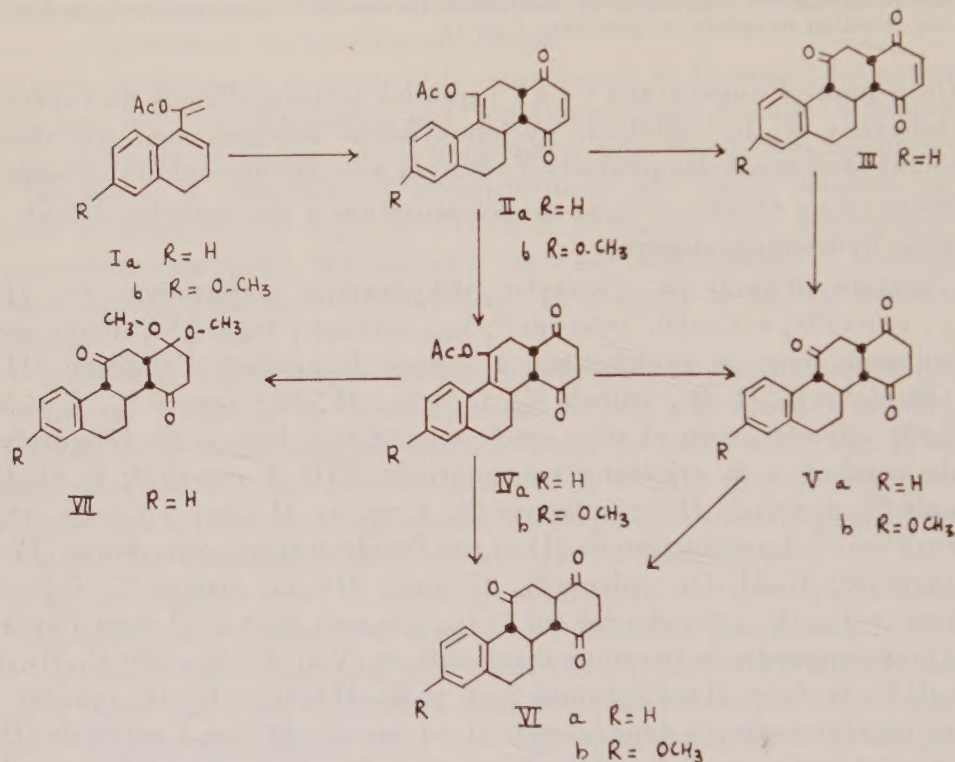
L'acétate d'énol de l'acétyl-1 dihydro-3.4 naphtalène ([5]) (I *a*) [É $_{0,2}$ 122-125°; $\nu$ (C=O), 1750 cm$^{-1}$; $\lambda_{max}$, 233 m$\mu$; log $\varepsilon$ 4,53] donne avec la quinone dans le cyclohexane à reflux, le produit d'addition (II *a*) [F 138-140°; $C_{20}H_{18}O_4$, calculé %, C 74,52; H 5,68; trouvé %, C 74,52; H 5,73; $\nu$ (C=O), 1760 et 1690 cm$^{-1}$; $\lambda_{max}$ 236 m$\mu$; log $\varepsilon$ 4,26]. L'hydrolyse acide conduit à la tricétone trans-anti-cis (III) [F 152-155°; $C_{18}H_{16}O_3$, calculé %, C 77,12; H 5,75; trouvé %, C 77,12; H 5,82; $\nu$ (C=O), 1690 et 1715 cm$^{-1}$]. La réduction de (II *a*) par l'acide acétique-zinc donne (IV *a*) [F 141-143°; $C_{20}H_{20}O_4$, calculé %, C 74,05; H 6,22; trouvé %, C 74,17; H 6,20; $\nu$ (C=O), 1760 et 1720 cm$^{-1}$; $\lambda_{max}$ 252 m$\mu$; log $\varepsilon$ 4,13] dont l'hydrolyse acide engendre la tricétone trans-anti-cis (V *a*) [F 145-146°; $C_{18}H_{18}O_3$, calculé %, C 76,57; H 6,43; trouvé %, C 76,67; H 6,51; $\nu$ (C=O), 1725cm$^{-1}$]. Cette tricétone saturée dans le cycle D est encore obtenue à partir de (III) par une réduction avec l'acide acétique-zinc. La chromatographie sur alumine basique (2 % en soude) ([6]) de (V *a*) ou de (IV *a*) les isomérise en tricétone trans-anti-trans (VI *a*) [F 164-166°; F (mélangé avec V *a*)135-152°; $C_{18}H_{18}O_3$, trouvé %, C 76,54; H 6,59; $\nu$ (C=O), 1725 cm$^{-1}$].

Pour s'engager dans la voie décrite par Johnson ([7]) l'acétoxy-dicétone (IV *a*) a été acétalisée par le méthanol en présence d'une trace de méthanol chlorhydrique en (VII) [F 195-197°; $C_{20}H_{24}O_4$, calculé %, C 73,14; H 7,37; trouvé C 73,18; H 7,22; $\nu$ (C=O), 1715 et $\nu$ (acétal), 1050, 1080, 1100 et 1120 cm$^{-1}$].

La même suite de réactions à partir de l'acétate d'énol de l'acétyl-1 méthoxy-6 dihydro-3.4 naphtalène ([5]) (I *b*) [É$_{0,01}$ 120-125°; $\nu$ (C=O), 1755 cm$^{-1}$; $\lambda_{max}$ 232 m$\mu$; log $\varepsilon$ 4,56] nous a donné le produit d'addition (II *b*) [F 130-132°; $C_{21}H_{20}O_5$, calculé %, C 71,58; H 5,72; trouvé %, C 71,57; H 5,85; $\nu$ (C=O), 1745 et 1680 cm$^{-1}$; $\lambda_{max}$ 261 m$\mu$; log $\varepsilon$ 3,97].

L'hydrogénation de la double liaison du cycle D de (II *b*) par l'acide

acétique-zinc nous a donné (IV *b*) [F 165-167°; $C_{21}H_{22}O_5$, calculé %, C 71,17; H 6,26; trouvé %, C 71,05; H 6,35; ν (C=O), 1745 et 1710 $cm^{-1}$; $\lambda_{max}$ 262 mμ; log ε 3,94]. L'hydrolyse de (IV *b*) en milieu acide donne une tricétone trans-anti-cis (V *b*) [F 148-150°; $C_{19}H_{20}O_4$, calculé %, C 73,06; H 6,45; trouvé %, C 72,95; 6,44; ν (C=O), 1720 $cm^{-1}$] et par chromatographie sur alumine basique de (IV *b*) on obtient (VI *b*) de structure trans-anti-trans [F 138-140°; $C_{19}H_{20}O_4$, trouvé %, C 72,91; H 6,57; ν (C=O), 1720 $cm^{-1}$].




D'autre part nous avons préparé l'aldéhyde méthoxy-6 tétralylidène-1 acétique [F 90-91°; $C_{13}H_{14}O_2$, calculé %, C 77,20; H 6,98; trouvé %, C 77,00; H 7,02; ν (C=O), 1650 $cm^{-1}$; $\lambda_{max}$ 245 mμ; log ε 4,07 et $\lambda_{max}$ 337mμ; log ε 4,48; 2.4-D. N. P.; F 203-205°; $C_{19}H_{18}O_5N_4$, calculé %, C 59,68; H 4,75; N 14,65; trouvé %, C 59,75; H 4,89; N 14,55; $\lambda_{max}$ 414 mμ; log ε 4,59; semicarbazone; F 215-217°; $C_{14}H_{17}O_2N_3$, calculé %, C 64,84; H 6,61; N 16,21; trouvé, C 64,83; H 6,63; N 16,01] par action du bromure d'éthoxy-éthynyl-magnésium sur la méthoxy-6 tétralone-1, le carbinol résultant [ν (C≡C—O—$C_2H_5$), 2 250 $cm^{-1}$ et ν (O—H), 3 600 $cm^{-1}$] ayant été hydrogéné en présence de Pd/$CO_3$Ca dans l'acétate d'éthyle en éthoxy-vinyl carbinol et suivi d'hydrolyse acide.

L'acétate d'énol de cet aldéhyde [$É_{0,01}$ 135-140°; ν (C=O) 1715 $cm^{-1}$; $\lambda_{max}$, 247 mμ; log ε 4,16] donne avec la quinone un produit d'addition de

structure syn-cis avec un excellent rendement [F 103-105°; $C_{21}H_{20}O_5$, calculé %, C 71,58; H 5,72; trouvé %, C 71,65; H 5,65; ν (C=O), 1740 et 1690 cm$^{-1}$; $\lambda_{max}$ 270 mμ; log ε 4,21].

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) F. Winternitz et C. Balmossière, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, p. 6, 767 et 1393.
(2) F. Winternitz et C. Balmossière, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 669.
(3) M. F. Ansell et G. T. Brooks, *J. Chem. Soc.*, 1956, p. 4518.
(4) I. N. Nazarov, V. F. Kucherov, V. M. Andreev et G. M. Segal, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 104, 1955, p. 729.
(5) F. Winternitz et J. Diaz, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1444.
(6) I. N. Nazarov, I. V. Torgov et G. P. Verkholetova, *Dokl. Akad. Nauk. S. S. S. R.*, 112, 1957, p. 1067.
(7) W. S. Johnson, P. A. Robins et J. Walker, *Proc. Chem. Soc.*, 1958, p. 114.

(*École Nationale Supérieure de Chimie, Montpellier.*)

# MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

## PRÉSENTÉS OU TRANSMIS PAR LES MEMBRES ET CORRESPONDANTS.

### ANALYSE FONCTIONNELLE. — *Sur les algèbres de Hilbert.*

Note de (*) M. **Osamu Takenouchi**, présentée par M. Gaston Julia.

Dans cette Note, l'auteur donne la définition d'une sous-algèbre de Hilbert d'une algèbre de Hilbert et étudie quelques-unes de ses propriétés.

1. Soit $\mathfrak{A}$ une algèbre de Hilbert ([1]) et soit $\mathfrak{H}$ le complété de $\mathfrak{A}$.

Comme notation, nous allons faire la convention suivante :

On peut, grâce aux hypothèses faites pour $\mathfrak{A}$, étendre par continuité la définition du produit de deux éléments de $\mathfrak{A}$ au produit de la forme $zf$ ou $fz$ où $z \in \mathfrak{A}$, $f \in \mathfrak{H}$. La fermeture (qui existe) de l'opérateur $z \to fz$ de $\mathfrak{A}$ dans $\mathfrak{H}$ sera désignée par $T_f$. Également est défini $S_f$ en partant de l'opérateur $z \to zf$. $f$ est borné si et seulement si $T_f$ et $S_f$ sont bornés, et, dans ce cas, ceux-ci sont des opérateurs ordinaires de multiplication à gauche et à droite.

2. *Définition* 1. — Un sous-ensemble $\mathfrak{B}$ de $\mathfrak{A}$ est appelé *sous-algèbre de Hilbert* s'il est une sous-algèbre involutive de $\mathfrak{A}$ comme algèbre abstraite munie d'une involution.

La structure préhilbertienne induite de $\mathfrak{A}$ fait de $\mathfrak{B}$ une algèbre de Hilbert, et, ainsi, on a le droit de parler d'éléments bornés pour $\mathfrak{B}$, etc. Soit $\mathfrak{H}_{\mathfrak{B}}$ l'adhérence de $\mathfrak{B}$ dans $\mathfrak{H}$. Le projecteur de $\mathfrak{H}$ sur $\mathfrak{H}_{\mathfrak{B}}$ sera noté par $E_{\mathfrak{B}}$. Ceci posé, voici notre théorème principal ([2]) :

Théorème 1. — *Un élément borné pour $\mathfrak{B}$ est aussi borné pour $\mathfrak{A}$. L'image par $E_{\mathfrak{B}}$ d'un élément borné pour $\mathfrak{A}$ est aussi borné pour $\mathfrak{B}$. Par suite, l'image par $E_{\mathfrak{B}}$ de l'algèbre de Hilbert achevée provenant de $\mathfrak{A}$ coïncide avec l'algèbre de Hilbert achevée provenant de $\mathfrak{B}$.*

Désignons, pour un élément $b$ de $\mathfrak{H}_{\mathfrak{B}}$ borné pour $\mathfrak{B}$, l'opérateur de multiplication à gauche (à droite) dans $\mathfrak{H}_{\mathfrak{B}}$ par $T_b^{\mathfrak{B}}$ (par $S_b^{\mathfrak{B}}$). Alors *on a de plus*

$$|||T_b^{\mathfrak{B}}||| = |||T_b|||, \qquad |||S_b^{\mathfrak{B}}||| = |||S_b|||.$$

3. Nous allons ensuite considérer les algèbres d'opérateurs faiblement fermées $\mathbf{T}^{\mathfrak{A}}(\mathfrak{B})$ et $\mathbf{S}^{\mathfrak{A}}(\mathfrak{B})$ engendrées respectivement par les $T_b$, $b \in \mathfrak{B}$ et les $S_b$, $b \in \mathfrak{B}$. Ce ne sont pas en général des algèbres de von Neumann. Le projecteur maximal de $\mathbf{T}^{\mathfrak{A}}(\mathfrak{B})$ est le projecteur sur le sous-espace fermé $\mathfrak{M}_1$ engendré par les $xz$ pour $x \in \mathfrak{B}$, $z \in \mathfrak{A}$, et, de même, celui de $\mathbf{S}^{\mathfrak{A}}(\mathfrak{B})$ est le projecteur sur le sous-espace fermé $\mathfrak{M}_2$ engendré par les $zx$.

Soient $\mathbf{T}(\mathcal{B})$, $\mathbf{S}(\mathcal{B})$ les algèbres de multiplication à gauche et à droite de $\mathcal{B}$. (Ce sont des algèbres de von Neumann sur $\mathfrak{H}_{\mathcal{B}}$.)

Théorème 2. — *L'application qui fait correspondre $T_b$ à $T_b^{\mathcal{B}}$ peut se prolonger en un isomorphisme entre $\mathbf{T}(\mathcal{B})$ et $\mathbf{T}^{\mathcal{A}}(\mathcal{B})$.* Et également pour $\mathbf{S}(\mathcal{B})$ et $\mathbf{S}^{\mathcal{A}}(\mathcal{B})$.

Théorème 3. — *Le commutant de $\mathbf{T}^{\mathcal{A}}(\mathcal{B})$ (respectivement $\mathbf{S}^{\mathcal{A}}(\mathcal{B})$, est l'algèbre de von Neumann engendrée par $\mathbf{S}(\mathcal{A})$ — l'algèbre de multiplication à droite de $\mathcal{A}$ — et $E_{\mathcal{B}}$ (respectivement par $\mathbf{T}(\mathcal{A})$ et $E_{\mathcal{B}}$),* lorsque *$\mathfrak{M}_1$ (respectivement $\mathfrak{M}_2$) est $\mathfrak{H}$ tout entier.*

4. Lemme. — *Pour deux éléments $f$, $g$ de $\mathfrak{H}$, les trois conditions suivantes sont équivalentes :*

(i) *La fermeture de $T_f T_g$ et la fermeture de $T_g T_f$ coïncident* ([3]).

(ii) *$T_f T_g$ et $T_g T_f$ sont définis tous les deux sur un sous-ensemble dense dans $\mathcal{A}$ sur lequel ils coïncident.*

(iii) *Pour $z \in \mathcal{A}$ quelconque, $(zf, g^\star) = (fz, g^\star)$.*

*Définition* 2. — $f$ et $g$ sont appelés *commutatifs*, si l'une des trois conditions équivalentes du Lemme est remplie pour $f$ et $g$.

Pour un sous-ensemble quelconque $\mathfrak{E}$ et $\mathcal{A}$, nous allons écrire $[\mathfrak{E}']$ l'ensemble des éléments $f$ de $\mathfrak{H}$ tels que $f$ et $f^\star$ commutent à tous les éléments de $\mathfrak{E}$.

Théorème 4. — *L'ensemble $\mathfrak{E}$ des éléments bornés contenus dans $[\mathfrak{E}']$ est dense dans $[\mathfrak{E}']$ et forme une sous-algèbre de Hilbert de $\mathcal{A}$, l'algèbre de Hilbert achevée provenant de $\mathcal{A}$.*

4. Il va sans dire que ces propositions se transposent pour les algèbres de von Neumann munies d'une trace normale semi-finie et fidèle.

(*) Séance du 4 avril 1960.

([1]) Pour la définition des algèbres de Hilbert et les terminologies qui s'y rattachent, *voir* J. Dixmier, *Algèbres de von Neumann* (Gauthier-Villars, Paris, 1957), chap. I, § 5. D'ailleurs, le présent auteur a modifié légèrement la notion et la notation, pour les opérateurs et les algèbres de multiplication à gauche et à droite, employée dans cet ouvrage.

([2]) Ce théorème a été énoncé dans un cas particulier, c'est-à-dire dans le cas ou le sous-espace $\mathfrak{M}_1$ ou $\mathfrak{M}_2$ considéré dans la section 3 est $\mathfrak{H}$ tout entier, par J. Dixmier, *Formes linéaires sur un anneau d'opérateurs* (*Bull. Soc. Math. Fr.*, 81, 1953) et H. Umegaki : *Conditional expectation in an operator algebra* (*Tohoku Math. J.*, 6, 1954).

([3]) L'existence des fermetures de ces opérateurs se déduit de la théorie des opérateurs non bornés dans F. J. Murray et J. von Neumann, *On rings of operators* (*Ann. Math.*, 37, 1936), chap. XVI et I. E. Segal : *A non-commutative extension of abstract integration* (*Ann. Math.*, 57, 1953), § 2.

TOPOLOGIE. — *Sur la suite exacte de cohomologie non abélienne.* Note de M. **Nguyendinhngoc** [1], présentée par M. Arnaud Denjoy.

Interprétation géométrique et prolongement de la suite exacte de cohomologie non abélienne classique [8] par une nouvelle définition de $H^2(X, \underline{G})$.

La classification des espaces fibrés principaux sur un espace topologique X, de groupe structural topologique G, peut se faire : (i) à l'aide de l'espace classant $\overline{W}(G)$ [10], chaque classe d'espaces fibrés isomorphes correspondant à une classe d'homotopie d'applications continues de X dans $\overline{W}(G)$, c'est-à-dire à un élément de $\pi_0[\text{Hom}(X, \overline{W}(G))]$ noté brièvement dans la suite par $\pi_0[X, \overline{W}(G)]$; (ii) par l'ensemble de cohomologie non abélienne $H^1(X, \underline{G})$ à coefficients dans le faisceau des jets locaux d'applications continues d'ouverts de X dans G [4], [7], [8].

Il s'agit de donner ici un sens géométrique à la notion de cohomologie non abélienne de dimension 2 [4b] en étudiant par la technique semi-simpliciale [2] la relation entre les deux modes de classification des espaces fibrés. En particulier, cela permet de prolonger la suite exacte de cohomologie non abélienne classique [7b], [8] par une nouvelle définition de $H^2(X, \underline{G})$.

*Condition* (S). — On se restreint ici aux espaces topologiques X qui sont tels que l'application canonique $|\hat{X}| \to X$ soit une équivalence homotopique, $|\hat{X}|$ désignant la réalisation géométrique du complexe singulier total $\hat{X}$ de X. Cette condition nous permet d'utiliser l'isomorphisme canonique et *fonctoriel* suivant :

$$\pi : \quad \pi_0[X, \overline{W}(G)] \to \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})],$$

où $\overline{W}(\hat{G})$ indique la $\overline{W}$-construction classique [11] relative au groupe simplicial $\hat{G}$, complexe singulier total de G et $\pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{G})]$, l'ensemble des classes d'homotopie des applications semi-simpliciales complètes de $\hat{X}$ dans $\overline{W}(\hat{G})$.

Définition. — $H^2(X, \underline{G}) = \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})])]$, *où* $A(Y)$ *désigne le sous-groupe maximal du monoïde* $Y^Y$ [2].

Dans l'ensemble $H^2(X, \underline{G})$ on choisit comme *élément distingué* qu'on désigne par 0 dans la suite, celui qui correspond à la classe d'homotopie de l'application constante de $\hat{X}$ dans $\overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})])$.

On va maintenant construire une application canonique

$$\partial_1 : \quad H^1(X, \underline{G}'') \to H^2(X, \underline{G}),$$

fonctoriellement associée à toute suite exacte de groupes non abéliens

(1) $$e \to G \to G' \to G'' \to e.$$

Observons d'abord qu'en passant aux complexes singuliers on obtient la suite exacte

(1′) $$\hat{e} \to \hat{G} \to \hat{G}' \to \hat{G}'' \to \hat{e}.$$

On en déduit la fibration de Kan [12 a]

(2) $$\overline{W}(\hat{G}) \to \overline{W}(\hat{G}') \to \overline{W}(\hat{G}'').$$

Or d'après [2] il existe toujours un groupe simplicial $A[\overline{W}(\hat{G})]$ tel que la fibration (2) soit associée à la fibration principale sur $\overline{W}(\hat{G}'')$ de fibre $A[\overline{W}(\hat{G})]$.

Lemme I. — *La fibration* (2) *correspond à une application*

$$\sigma : \quad \overline{W}(\hat{G}'') \to \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})]),$$

*unique à une homotopie près.*

En effet, la fibration (2) donne par une rétraction fibrée $R : \overline{W}(\hat{G}') \to E$, un espace fibré minimal E qui est un Kan-fibré [2] unique à une équivalence près. L'injection canonique J de la fibre-type Y de E dans $\overline{W}(\hat{G})$ relative à la rétraction R, induit [2] l'injection du groupe simplicial $A[Y]$ dans $A[\overline{W}(\hat{G})]$. Il s'ensuit que l'application $\sigma$ ne dépend pas du choix de E.

De cette façon, la fibration (2) définit un élément unique $\sigma^\star \in \pi_0[\overline{W}(\hat{G}''), \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})])]$ qu'on va utiliser pour définir l'application $\partial_1$.

Lemme II. — *Il existe un isomorphisme canonique* [12 b]

$$\Sigma_0 : \quad \pi_0[X, \overline{W}(G'')] \to H^1(X, G'').$$

En effet, la fibration $G'' \to W(G'') \to \overline{W}(G'')$ correspond à une classe de cohomologie bien déterminée $[\xi_0] \in H^1(\overline{W}(G''), \underline{G}'')$. D'autre part, soit une fibration $p_f : E \to X$ induite par une application continue $f : X \to \overline{W}(G'')$. On définit l'application $\Sigma_0$ par la relation

$$\Sigma_0(\{f\}) = f^\star([\xi_0]),$$

où $f^\star : H^1(\overline{W}(G''), \underline{G}'') \to H^1(X, G'')$ est l'application canonique induite par $f$, et $\{f\} \in \pi_0[X, \overline{W}(\underline{G}'')]$ désigne la classe d'homotopie de $f$. On démontre ensuite que $\Sigma_0$ est une bijection [3].

Soit maintenant $[\xi] \in H^1(X, \underline{G}'')$. Par les isomorphismes $\Sigma_0$ et $\pi$ on obtient un élément bien déterminé $(\pi \circ \Sigma_0^{-1})([\xi]) = \bar{x} \in \pi_0[\hat{X}, \overline{W}(\hat{\underline{G}}'')]$. Alors $\sigma^\star \bar{x}$ est un élément bien déterminé de $\pi_0[\hat{X}, \overline{W}(A[\overline{W}(\hat{G})])]$. On définit $\partial_1$ par la relation

$$\partial_1([\xi]) = \sigma^\star \bar{x}.$$

D'après la définition de $H^2(X, \underline{G})$ et par le fait qu'un espace fibré est trivial si et seulement si son fibré principal associé est trivial [5 a], [2] on a le

Théorème. — *Étant donnée une suite exacte de groupes non abéliens*

$$e \to G \xrightarrow{i} G' \xrightarrow{j} G'' \to e$$

*la suite de cohomologie*

$$e \to H^0(X, \underline{G}) \xrightarrow{i_0} H^0(X, \underline{G}') \xrightarrow{j_0} H^0(X, \underline{G}'') \xrightarrow{\delta_0} H^1(X, \underline{G}) \qquad (3)$$
$$\xrightarrow{i_1} H^1(X, \underline{G}') \xrightarrow{j_1} H^1(X, \underline{G}'') \xrightarrow{\delta_1} H^2(X, \underline{G})$$

*est exacte.*

*Remarque* I. — L'interprétation de l'exactitude de cette suite est liée étroitement au problème général de l'extension du groupe structural d'un espace fibré, problème posé par M. C. Ehresmann [5], qui a esquissé une méthode de solution progressive sur les différents squelettes de la base, méthode qui conduit à des obstacles. En effet, soit un espace fibré E″ correspondant à $[\xi] \in H^1(X, \underline{G}'')$, pour qu'on puisse faire l'extension du groupe structural G″ de E″ au groupe G′, extension de G″ par G, il faut et il suffit qu'on ait $\delta_1([\xi]) = 0$.

Un résultat analogue a été obtenu par P. Dedecker [4 b]. Si G′ est un groupe de Lie compact connexe, fibré sur G″, A. Hæfliger [9 b] a trouvé une condition *suffisante* en termes de classes caractéristiques. On peut aussi utiliser l'application $\delta_1$ pour étudier les Γ-superstructures d'ordre *r* ([illegible]).

*Remarque* II. — Si G est abélien, l'ensemble de cohomologie $H^2(X, G)$ défini précédemment devient le groupe de cohomologie abélienne classique, car $A[\overline{W}(\hat{G})]$ équivaut à $\overline{W}^2(\hat{G})$ dans ce cas.

*Remarque* III. — Si W(G′) est un espace fibré sur W(G″) au sens de Hurewicz-Steenrod, on pourrait abandonner la condition (S) en utilisant les résultats récents de E. R. Fadell [6] pour aboutir à un exposé entièrement géométrique de ce qui précède.

(1) L'auteur a profité de discussions avec M. Wei Shu Shih.

(2) M. G. Barratt, V. K. Gugenheim et J. C. Moore, *Amer. J. Math.*, 81, nº 3, 1959, p. 639-657.

(3) H. Cartan, *Séminaire E. N. S.*, Paris, 1956-1957, exp. nº 4.

(4) P. Dedecker : *a. Bull. Soc. Math. Belg.*, 6, 1953, p. 97-125; *b. Canad. J. Math.*, 12, nº 2, 1960, p. 231-251.

(5) C. Ehresmann : *a. Colloque international de Topologie algébrique*, C. N. R. S., Paris, 1949, p. 3-15; *b. Colloque de Topologie*, Bruxelles, 1950, p. 29-55.

(6) E. R. Fadell, *Amer. Math. Soc.*, Notices, 2, 1960, p. 69.

(7) J. Frenkel : *a. Comptes rendus*, 236, 1953, p. 40; *b. Bull. Soc. Math. Fr.*, 85, 1957, p. 135-220.

(8) A. Grothendieck, *A general theory of fibre spaces with structure sheaf*, University of Kansas, multig., 2e éd., 1958.

(9) A. Haefliger : *a. Comptes rendus*, 243, 1956, p. 558; *b. Comm. Mat. Helv.*, 1958, p. 248-329.

(10) J. Milnor, *Ann. Math.*, 63, nº 3, 1956, p. 430-436.

(11) J. C. Moore, *Lect. on Homotopy theory*, multig., Princeton, 1955-1956.

(12) Wei Shu Shih : *a. Séminaire Ehresmann*, Paris, 1957-1958; *b. Ibid.*, 1959-1960, exp. du 15 décembre 1959.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Une interprétation de la forme de courbure d'une connexion infinitésimale.* Note (*) de M. **Gilles Legrand**, présentée par M. Joseph Pérès.

La forme de courbure d'une connexion infinitésimale sur un espace fibré principal E s'identifie canoniquement à la forme de torsion de la II-structure réelle définie sur E par les champs de sous-espaces tangents verticaux et horizontaux.

Soit E un espace fibré principal différentiable (de classe $C^\infty$), de groupe structural de Lie G. Au point $z \in E$, nous désignerons par $\Theta_z$ l'espace vectoriel tangent à E et par $\mathcal{V}_z$ le sous-espace de $\Theta_z$ constitué par les vecteurs *verticaux* (c'est-à-dire tangents à la fibre). Nous supposons donnée sur E une connexion infinitésimale, déterminée en chaque point $z$ par un sous-espace $\mathcal{H}_z$ de $\Theta_z$ supplémentaire de $\mathcal{V}_z$, le champ $(\mathcal{H}_z)$ étant différentiable et invariant par G opérant à droite sur E; les vecteurs de $\mathcal{H}_z$ sont dits *horizontaux*. Les champs $(\mathcal{V}_z)$ et $(\mathcal{H}_z)$ définissent sur E deux T-structures réelles supplémentaires [1]. Le couple $[(\mathcal{V}_z), (\mathcal{H}_z)]$ détermine donc une II-structure réelle [2].

Désignons par $\mathcal{G}$ l'algèbre de Lie de G, par $q$ l'isomorphisme de $\mathcal{V}_z$ sur $\mathcal{G}$ qui, à un vecteur vertical, fait correspondre l'élément de $\mathcal{G}$ qu'il engendre [3], par $\mathcal{V}\tau$ (resp. $\mathcal{H}\tau$) la partie verticale (resp. horizontale) [au sens de [3]] d'un vecteur $\tau$ de $\Theta_z$. A la connexion infinitésimale est associée la 1-forme sur E à valeurs dans $\mathcal{G}$ définie par $\omega(\tau) = q(\mathcal{V}\tau)$.

Soit $\Theta_z^{\Lambda(2)}$ l'espace vectoriel des tenseurs contravariants du second ordre et antisymétriques, définis sur $\Theta_z$. La *forme de torsion* de la II-structure envisagée détermine en chaque point $z$ de E une application linéaire T de $\Theta_z^{\Lambda(2)}$ dans $\Theta_z$. Le champ $(\mathcal{V}_z)$ étant complètement intégrable, l'image de $\Theta_z^{\Lambda(2)}$ par T est contenue dans $\mathcal{V}_z$. Si l'on compose T avec l'application $q$, on définit sur E une 2-forme $(q \circ T)$ à valeurs dans $\mathcal{G}$, que l'on peut identifier à la forme de torsion.

Le champ $(\mathcal{H}_z)$ étant déterminé par l'équation $\omega = 0$, il résulte de la définition de la forme de torsion d'une II-structure que l'on a, pour deux vecteurs quelconques $\sigma_1$ et $\sigma_2$ de $\mathcal{H}_z$,

$$d\omega(\sigma_1 \wedge \sigma_2) = q \circ T(\sigma_1 \wedge \sigma_2).$$

On en déduit que, pour deux vecteurs quelconques $\tau_1$ et $\tau_2$ de $\Theta_z$, on a

$$q \circ T(\tau_1 \wedge \tau_2) = q \circ T(\mathcal{H}\tau_1 \wedge \mathcal{H}\tau_2) = d\omega(\mathcal{H}\tau_1 \wedge \mathcal{H}\tau_2) = \Omega(\tau_1 \wedge \tau_2),$$

où $\Omega$ désigne la forme de courbure de la connexion. Nous énoncerons

Théorème. — *La forme de torsion de la* II-*structure réelle déterminée sur un espace fibré principal muni d'une connexion infinitésimale par les*

*champs de sous-espaces tangents verticaux et horizontaux peut être canoniquement identifiée à la forme de courbure de la connexion.*

Il en résulte que *la nullité de la forme de courbure est une condition nécessaire et suffisante pour que le champ* ($\mathcal{H}_z$) *soit complètement intégrable.*

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) G. Legrand, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3266.

(2) G. Legrand, *Rend. Circ. Mat.*, Palerme, 7 et 8, 1958-1959.

(3) A. Lichnerowicz, *Théorie globale des connexions et des groupes d'holonomie*, Rome, 1955.

GÉOMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE. — *Sur la classification des variétés riemanniennes homogènes à courbure constante.* Note de M. **Joseph A. Wolf**, présentée par M. Jean Leray.

1. Soit $p : N \to M$ un revêtement riemannien, c'est-à-dire un revêtement où N et M sont des variétés riemanniennes connexes et $p$ est une isométrie locale. Les éléments du groupe du revêtement, c'est-à-dire les homéomorphismes $d : N \to N$ tels que $p.d = p$, sont des isométries de N.

Théorème 1. — *Soient* $p : N \to M$ *un revêtement riemannien et* B *le centralisateur du groupe du revêtement dans le groupe des isométries de* N. *Si* M *est une variété riemannienne homogène*, B *est transitif sur* N. *Si* B *est transitif sur* N *et si le revêtement est galoisien*, M *est une variété riemannienne homogène.*

*Démonstration.* — Soient $a : H \to G$ le revêtement universel de la composante connexe du groupe des isométries de M, M une variété riemannienne homogène, $n \in N$ et $m = p(n)$. $f : H \to M$ par $f(h) = h(m)$ est surjectif parce que H opère transitivement sur M par $h(x) = a(h)(x)$. H étant simplement connexe il y a un relèvement $f' : H \to N$ telle que $f'(1) = n$ et $f = p.f'$. $f'$ étant surjectif, conséquence de la surjectivité de $f$, H opère transitivement sur N par $h(f'(h_1)) = f'(hh_1)$. En rendant cette action effective on obtient un revêtement $b : G' \to G$ de G par un groupe transitif d'isométries de N où $p.g' = b(g').p$. Conservant la structure $p$-fibrée de N, G′ normalise le groupe D du revêtement. G′ étant connexe et D étant discret, G′ centralise D.

Soient $p$ galoisien et B transitif sur N. Conservant la structure $p$-fibrée de N, B induit un groupe transitif d'isométries de M. C.Q.F.D.

Définition. — *On appellera translation de Clifford d'un espace métrique une isométrie telle que la distance entre un point et son image soit constante.*

Théorème 2. — *Soient* $p : N \to M$ *un revêtement riemannien,* M *une variété riemannienne homogène et* D *le groupe du revêtement. Chaque élément de* D *est une translation de Clifford de* N.

C'est une conséquence immédiate du théorème 1.

2. Classification :

Théorème 3. — *Une variété riemannienne homogène connexe à courbure sectionnelle constante négative est un espace hyperbolique.*

*Démonstration.* — Une telle variété M admet un revêtement riemannien par un espace hyperbolique $H^n$. En utilisant le théorème 2 il suffit de démontrer qu'une translation de Clifford $d$ de $H^n$ est l'identité. Deux géodésiques distinctes de $H^n$ étant divergentes, $d$ conserve chaque géodésique. Chaque point de $H^n$ étant l'intersection de deux géodésiques, $d$ est l'identité. C.Q.F.D.

Théorème 4. — *Une variété riemannienne homogène connexe à courbure sectionnelle nulle est produit d'un espace euclidien et d'un tore localement euclidien.*

*Démonstration.* — Une telle variété M admet un revêtement riemannien par un espace euclidien $R^n$. En utilisant le théorème 2 il suffit de démontrer qu'une translation de Clifford $d$ de $R^n$ est une translation au sens ordinaire. Or deux droites non parallèles de $R^n$ étant divergentes, $d$ transforme toute droite en une droite parallèle. C.Q.F.D.

Nous désignerons par F l'un des trois corps R (réel), C (complexe) ou K (quaternionien), par $F^*$ le groupe multiplicatif des éléments $\neq 0$ de F, et par $F'$ le sous-groupe de $F^*$ des éléments unitaires de F.

Théorème 5. — *Soient* V *un espace vectoriel hermitien à gauche sur* F, $k$ *un nombre réel* $> 0$, S *la sphère* $\| x \| = k^{-1/2}$ *dans* V, *et* D *un sous-groupe fini de* $F'$ *qui opère sur* S *par multiplication scalaire.* S *étant muni de la structure riemannienne évidente,* $M = S/D$ *est une variété riemannienne homogène à courbure sectionnelle constante* $k$ *et à groupe fondamental* D. *Toute variété riemannienne homogène connexe à courbure sectionnelle constante positive est isométrique à un espace* M *obtenu de cette façon.*

*Démonstration.* — La première partie est une conséquence immédiate du théorème 1 et du fait que le groupe unitaire de V est transitif sur S et centralise D.

Soient M un espace riemannien homogène connexe de dimension $n-1$ à courbure sectionnelle constante positive $k$ et groupe fondamental D, V un espace euclidien de dimension $n$ et S la sphère de rayon $k^{-1/2}$ dans V. Il existe un revêtement riemannien $p: S \to M$ de groupe D. Le groupe des isométries de S est le groupe orthogonal $O(n)$. Le centralisateur B de D dans $O(n)$ étant transitif sur S, d'après le théorème 1, il est irréductible sur V. Il en résulte que le centralisateur F de B dans l'algèbre des endomorphismes R-linéaires de V est une algèbre à division sur R, donc isomorphe à R, C ou K, et V peut être considéré comme un espace vectoriel sur F. La démonstration s'achève de façon évidente. C.Q.F.D.

Observons que si F = C ou K et si le sous-groupe D de $F^*$ est contenu dans un sous-corps $F_1$ = R ou C, la variété M de l'énoncé précédent est la même, que l'on considère V comme espace vectoriel sur F ou sur $F_1$. Lorsque F = R ou C les sous-groupes finis de $F^*$ sont cycliques, d'ordre 1 ou 2 si F = R, et isomorphes si et seulement s'ils coïncident. Les sous-groupes finis de $K^*$ non contenus dans un sous-corps complexe sont les groupes diédriques binaires et polyédriques binaires, images réciproques des sous-groupes diédriques et polyédriques de SO(3) dans le revêtement $K' = \text{Spin}(3) \to SO(3)$, isomorphes si et seulement s'ils sont conjugués dans $K'$.

Corollaire. — *Une variété riemannienne homogène connexe à courbure sectionnelle constante donnée* $k > 0$ *est déterminée, à une isométrie près,*

*par sa dimension* $n-1$ *et son groupe fondamental* D; *les seuls cas sont* $D = 1$ *ou* $Z_2$, $n = 2m$ *et* $D = Z_q (q > 2)$, *et* $n = 4m$ *et* D = *groupe diédrique binaire ou polyédrique binaire.*

3. J'ai pu montrer, par une méthode arithmérique, que le centralisateur dans $O(n)$ d'un sous-groupe fini de $O(n)$ qui se compose des translations de Clifford de $S^{n-1}$ est transitif sur $S^{n-1}$. Le théorème 5 et son corollaire avaient d'abord été obtenus par cette méthode. La méthode plus simple utilisée ici m'a été suggérée par M. Jacques Tits. Le résultat mentionné conduit au

THÉORÈME 6. — *Soient* $N = H^n$, $R^n$ *ou* $S^n$ *et* D *un groupe discret sans point fixe d'isométries de* N. *La variété riemannienne* N/D *est homogène si et seulement si* D *se compose de translations de Clifford de* N.

ÉLASTICITÉ. — *Sur le problème du coin plan élastique.*

Note (*) de M. **Petre P. Teodorescu**, présentée par M. Henri Villat.

Le premier problème fondamental de la théorie de l'élasticité (conditions aux limites en tensions) pour le coin plan élastique est réduit à la résolution de deux équations intégrales de Fredholm de seconde espèce. Application au cas du quart de plan élastique.

Nous présenterons — dans ce qui va suivre — quelques résultats concernant le quart de plan élastique. Ces résultats peuvent être aisément adaptés pour un coin plan élastique d'angle quelconque, en utilisant les considérations que nous avons faites sur le problème plan de la théorie de l'élasticité en coordonnées obliques ([1]).

Si le quart de plan élastique $x \geq 0$, $y \geq 0$ est actionné par une charge périodique sur l'un de ses côtés à distance finie (par exemple $y = 0$), le problème peut être ramené — à l'aide du principe de la superposition des effets — à l'étude du demi-plan élastique $y \geq 0$, actionné par la charge périodique sur toute la ligne de séparation $y = 0$, et à l'étude du quart de plan élastique, actionné par une charge locale sur le côté $x = 0$. C'est pourquoi nous considérerons seulement un cas de chargement local sur l'un des côtés du quart de plan élastique.

Soit le quart de plan élastique $x \geq 0$, $y \geq 0$, actionné par une charge normale de la forme

$$(1) \qquad p(x) = \int_0^\infty b(\alpha) \cos \alpha x \, d\alpha$$

sur le côté $y = 0$. Les conditions aux limites ont la forme

$$(2) \qquad \begin{cases} x = 0: & \sigma_x = 0, & \tau_{xy} = 0, \\ y = 0: & \sigma_y = -p(x), & \tau_{yx} = 0, \end{cases}$$

où $\sigma_x$, $\sigma_y$ sont les tensions normales et $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ sont les tensions tangentielles. De plus, l'état de tension doit s'annuler pour $x \to \infty$ et pour $y \to \infty$.

L'état de tension correspondant peut être représenté sous la forme

$$(3) \qquad \begin{cases} \sigma_x = -\displaystyle\int_0^\infty A(\alpha)(1 - \alpha y) e^{-\alpha y} \cos \alpha x \, d\alpha - \int_0^\infty B(\beta)(1 + \beta x) e^{-\beta x} \cos \beta y \, d\beta, \\ \sigma_y = -\displaystyle\int_0^\infty A(\alpha)(1 + \alpha y) e^{-\alpha y} \cos \alpha x \, d\alpha - \int_0^\infty B(\beta)(1 - \beta x) e^{-\beta x} \cos \beta y \, d\beta, \\ \tau_{xy} = -y\displaystyle\int_0^\infty \alpha A(\alpha) e^{-\alpha y} \sin \alpha x \, d\alpha - x\int_0^\infty \beta B(\beta) e^{-\beta x} \sin \beta y \, d\beta, \end{cases}$$

où les fonctions A (α) et B (β) sont données par le système d'équations

intégrales

$$(4)\quad \begin{cases} A(\alpha) + \dfrac{4}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{\alpha^2\beta B(\beta)}{(\alpha^2+\beta^2)^2}\,d\beta = -b(\alpha), \\ B(\beta) + \dfrac{4}{\pi}\displaystyle\int_0^\infty \frac{\alpha\beta^2 A(\alpha)}{(\alpha^2+\beta^2)^2}\,d\alpha = 0. \end{cases}$$

L'état de déformation correspondant est donné par

$$(5)\quad \begin{cases} E[u-(-\omega_0 y+u_0)] = -\displaystyle\int_0^\infty \frac{1}{\alpha}A(\alpha)[1-\mu-(1+\mu)\alpha y]\,e^{-\alpha y}\sin\alpha x\,d\alpha \\ \qquad\qquad + \displaystyle\int_0^\infty \frac{1}{\beta}B(\beta)[2+(1+\mu)\beta x]\,e^{-\beta x}\cos\beta y\,d\beta, \\ E[v-(\omega_0 x+v_0)] = \displaystyle\int_0^\infty \frac{1}{\alpha}A(\alpha)[2+(1+\mu)\alpha y]\,e^{-\alpha y}\cos\alpha x\,d\alpha \\ \qquad\qquad - \displaystyle\int_0^\infty \frac{1}{\beta}B(\beta)[1-\mu-(1+\mu)\beta x]\,e^{-\beta x}\sin\beta y\,d\beta, \end{cases}$$

où E est le module d'élasticité longitudinale et $\mu$ le coefficient de contraction transversale de Poisson. Les déplacements $u_0$, $v_0$ et la rotation $\omega_0$ d'ensemble rigide peuvent être précisés par la condition que le point O reste fixe et par la condition que le quart de plan élastique ne tourne pas autour de ce point

$$(6)\quad x=0,\quad y=0:\quad u=0,\quad v=0,\quad \frac{\partial u}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial x}=0.$$

On obtient ainsi :

$$(7)\quad \begin{cases} u_0 = -\dfrac{2}{E}\displaystyle\int_0^\infty \frac{1}{\beta}B(\beta)\,d\beta, \\ v_0 = -\dfrac{2}{E}\displaystyle\int_0^\infty \frac{1}{\alpha}A(\alpha)\,d\alpha, \\ \omega_0 = 0, \end{cases}$$

le problème étant complètement résolu.

L'état de chargement considéré peut être décomposé en deux états de chargement : l'un symétrique par rapport à la bissectrice $x = y$ et l'autre antisymétrique par rapport à la même droite. On introduit ainsi le chargement

$$(1')\quad p'(y) = \int_0^\infty b(\beta)\cos\beta y\,d\beta$$

sur le côté $x = 0$.

Dans ces deux cas de chargement l'état de tension et l'état de déformation sont donnés par les formules (3) et (5) où l'on a

$$(8)\quad A(\gamma) = B(\gamma)$$

pour le cas symétrique et

$$(8')\quad A(\gamma) + B(\gamma) = 0$$

pour le cas antisymétrique. Ces fonctions doivent vérifier les équations intégrales de Fredholm de seconde espèce

$$(9) \qquad \mathrm{A}(\alpha) \pm \frac{4}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{\alpha^2\beta\,\mathrm{A}(\beta)}{(\alpha^2+\beta^2)^2}\,d\beta = \frac{1}{2}\,b(\alpha),$$

chacune à une seule fonction inconnue, le signe positif correspondant au cas symétrique, l'autre signe au cas antisymétrique. Les équations homogènes correspondantes admettent seulement la solution banale; le problème a ainsi une solution unique.

Dans le cas d'une charge tangentielle, la solution du problème se réduit à l'étude des mêmes équations intégrales (4) ou (9).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) P. P. Teodorescu, *St. si cerc. de mec. apl.*, 9, n° 2, 1958, p. 391; *An. Univ. « C. I. Parhon », s. St. nat.*, 20, 1958, p. 9; *Rev. Méc. Appl.*, 4, n° 3, 1959, p. 497.

AÉRODYNAMIQUE. — *Sur la réalisation dans une veine de soufflerie transsonique des conditions du milieu illimité.* Note (*) de MM. **André Martinot-Lagarde, Gérard Gontier** et **Nguyen Van Quy**, transmise par M. Joseph Pérès.

Dans une veine transsonique, à fentes longitudinales et perméabilité réglable localement, nous avons cherché un procédé pour réaliser les conditions du milieu illimité autour d'une maquette de profil quelconque. A partir d'un jeu unique de maquettes étalons, nous montrons qu'on peut réaliser approximativement ces conditions. Les essais ont été effectués avec nombre de Mach au loin égal à l'unité.

1. Nous cherchons un procédé expérimental permettant de réaliser, autour d'une maquette d'aile, les conditions du milieu illimité correspondant, au loin en amont, à une vitesse donnée voisine de la célérité critique du son. Nous avons équipé la soufflerie sonique de Lille [1] d'une veine transsonique à fentes longitudinales [2], [3], [4], avec perméabilité *réglable localement.* Les deux parois, inférieure et supérieure, distantes de $h = 200$ mm, sont constituées chacune par une grille rigide, d'inclinaison réglable, et une contre-grille déformable; leurs barres sont à section trapézoïdale. Le débit à travers les grilles (débit secondaire) est produit par l'aspiration due à des volets doubles, réglables, placés en aval de la veine d'expériences. Un col sonique aval ou amont permet de stabiliser le phénomène.

2. L'écoulement étant supposé uniforme au loin en amont, nous admettons que, pour un profil et une incidence donnés, le champ des vitesses est déterminé d'une manière univoque quand on s'est fixé la répartition de la pression sur le périmètre d'un rectangle R encadrant la maquette et situé au voisinage de celle-ci : nous entendons ici par pression la *pression réduite*, c'est-à-dire le rapport de la pression locale à la pression génératrice.

On dispose d'abord dans la veine une petite maquette $\overline{P}$ et l'on règle la configuration (grilles, contre-grilles et volets) de manière à obtenir, loin en amont et loin en aval de la maquette, à 10 cordes environ, le nombre de Mach $M_\infty$ qu'on s'est fixé. On détermine le champ des pressions. On admet que la maquette est suffisamment petite (épaisseur, $e = 0{,}005\,h$; corde, $l = 0{,}05\,h$) pour que ce champ soit celui du milieu illimité.

Pour une autre maquette P, semblable et plus grande, on règle la configuration de la veine de manière que la répartition de pression sur le périmètre du rectangle R soit la même que sur le périmètre du rectangle homologue $\overline{R}$ encadrant $\overline{P}$ (dimensions de R : $1{,}12\,h \times 0{,}67\,h$). On compare les champs observés autour de P et P. Si l'accord est bon, nous dirons que l'essai fait sur P correspond au milieu illimité et à la valeur de $M_\infty$ observée pour $\overline{P}$.

3. Le profil des maquettes P était un losange d'allongement $\lambda = 10$ ($e = 1$, 2, 3 et 4 mm). On réalisait $M_\infty = 1$. La transition se produisait librement, ou bien elle était déclenchée par des fibres de laine collées au nez des maquettes. La pression était mesurée sur une paroi de la veine. On situait l'onde de bord de fuite d'après le dépôt de poussières sur l'une des parois légèrement graissée. Il a été vérifié que l'onde ainsi visualisée satisfait à la relation de Prandtl.

Au droit du bord de fuite, l'expérience a montré que, plus l'épaisseur de la maquette est grande, plus la perméabilité des grilles doit être petite (*fig.* E). Pour chaque maquette P, le réglage peut conduire à différentes configurations; à chaque configuration correspond une certaine




A, B et E profil losangique, $\lambda = 10$; C, profil losangique, $\lambda = 5$; D, profil lenticulaire, $\lambda = 10$.
A, C, D, transition libre; B, E, transition déclenchée.
........................ $e = 1$ mm ——·——·—— $e = 3$ mm
———————— $e = 2$ mm — — — — — $e = 4$ mm

valeur de la pression $p_\alpha$ dans les chambres au-delà des grilles : $p_\alpha$ est un peu différent de la pression à l'infini $p_\infty$; pour $e = 0{,}02\,h$, on a observé $p_\alpha - p_\infty = 0{,}02$.

Le nombre de Mach local M a été calculé à partir de la pression dans l'hypothèse d'un écoulement isentropique réversible. A la précision où il a été possible de réaliser les conditions demandées sur les périmètres R, nous avons obtenu des champs de vitesses qui coïncident (*fig.* A). L'accord est meilleur dans le domaine supersonique que dans le domaine subsonique. Les écarts, évalués en nombre de Mach, sont de 0,01 à 0,03. Que la transition soit déclenchée ou non, le champ des vitesses est sensiblement le même (*fig.* A et B).

4. Une configuration déterminée ayant été obtenue pour une des

maquettes P, donnera-t-elle les conditions du milieu illimité, avec le même $M_\infty$, pour d'autres maquettes ? Dans l'affirmative, on aurait un procédé de réglage à partir d'un jeu unique de maquettes semblables P, qui serviraient d'étalons.

Notre première idée a été que, pour une maquette d'aile Q de même épaisseur que telle maquette P, les conditions cherchées seraient réalisées pour une même valeur de $p_\alpha$, une même position des grilles et volets, et des positions voisines des contre-grilles. Pour chaque profil, nous avons cherché à justifier cette idée en comparant les champs de pression de plusieurs maquettes semblables Q.

5. Nos essais ont porté sur deux profils, l'un losangique d'allongement 5 (deux maquettes : $e = 2$ et 4 mm), l'autre lenticulaire d'allongement 10 (trois maquettes : $e = 2$, 3 et 4 mm).

Quand on remplace une maquette P par une maquette Q de même épaisseur, l'expérience montre que la pression $p_\alpha$ reste la même ou presque la même, et qu'il suffit de modifier très légèrement les contre-grilles pour retrouver la même valeur.

La précision avec laquelle les champs coïncident pour des maquettes semblables est sensiblement la même pour les maquettes P et pour les maquettes Q losangiques (*fig.* A et C); elle est nettement meilleure pour les maquettes lenticulaires (*fig.* D). Nous avons ainsi vérifié notre hypothèse en modifiant séparément deux données essentielles, l'allongement et la forme du profil. Le réglage effectué à partir d'un jeu unique de maquettes semblables nous paraît donc un procédé à retenir.

6. Les contre-grilles réglables sont-elles efficaces ? Nous avons fait, avec la maquette P d'épaisseur $e = 4$ mm, un essai où la perméabilité $k$ des grilles restait uniforme : $k$ a été pris égal à 0,08, moyenne de la répartition de perméabilité obtenue précédemment pour la même maquette. On a comparé les deux champs de pression, l'un à perméabilité variable, l'autre à perméabilité uniforme (*fig.* E) : les positions de l'onde de bord de fuite sont notablement différentes; par contre le champ des vitesses reste sensiblement le même jusqu'à une distance transversale 15 $e$ environ de part et d'autre du profil.

(*) Séance du 9 mai 1960.

(1) G. Gontier, *La Recherche Aéronautique*, 10, 1949, p. 3; *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 403.

(2) H. J. Allen, *A. G. A. R. D. Memorandum*, Paris, 1954, p. 199.

(3) B. H. Gœthert, *A. G. A. R. D. Memorandum*, Paris, 1954, p. 247.

(4) M. Sirieix, *La Recherche Aéronautique*, 67, 1958, p. 3.

ASTRONOMIE. — *Dispositifs destinés à remplacer l'héliomètre pour la mesure des écarts angulaires de l'ordre d'une fraction de degré.* Note (*) de MM. **Jean Rösch** et **Marcel Hugon**, présentée par M. André Danjon.

Au cours de la Conférence Sélénographique réunie récemment à Bagnères-de-Bigorre et dont les procès-verbaux seront publiés sous peu, l'accent a été mis sur l'intérêt que présenterait un instrument destiné, comme l'héliomètre, à la mesure précise des écarts angulaires de quelques dizaines de minutes. En plus de la révision de la détermination des constantes de la libration lunaire, il permettrait la mesure des trois coordonnées (longitude, latitude et rayon) d'un certain nombre de points sur la Lune, mais il pourrait aussi être avantageusement utilisé, entre autres choses, pour une réobservation des orbites des principaux satellites planétaires.

Les inconvénients majeurs de l'héliomètre, outre qu'il exige le sacrifice d'un objectif, sont d'une part que sa précision dépend de la réalisation du petit déplacement relatif des deux demi-objectifs, qui est égal à la quantité à mesurer dans le plan focal, d'autre part que les pupilles de sortie des deux faisceaux sont distinctes. Cette dernière particularité entraîne qu'un défaut de mise au point provoque une *séparation* des pseudo-images suivant la direction de la droite joignant des points qu'on peut appeler « centres » des deux pupilles. Si cette direction est celle suivant laquelle on réalise la coïncidence, le défaut de mise au point produit une erreur sur la mesure de l'écart angulaire des deux points [comme dans le cas de l'astrolabe à prisme sous sa forme initiale (¹)]. Si elle lui est perpendiculaire, comme dans l'héliomètre où les demi-objectifs se déplacent suivant la direction de la coupe, c'est la mesure de l'angle de position qui est affectée.

Il y a donc intérêt à examiner les possibilités de dédoublement d'une image par des dispositifs adaptables à une lunette quelconque sans qu'elle cesse de pouvoir être utilisée à d'autres fins, reposant, tant pour leur étalonnage que pour les observations elles-mêmes, sur des mesures physiques ou mécaniques entachées d'erreurs relatives faibles, et fournissant des pupilles de sortie confondues. Tous ces dispositifs seront équivalents quant à la mesure des angles de position.

Nous laisserons de côté, sans vouloir les exclure, les dispositifs utilisant la biréfringence cristalline, dont l'emploi, grevé des servitudes de *matière*, présente plus de difficulté et s'impose sans doute moins ici que lorsqu'il s'agit de mesurer de très petits écarts angulaires.

On peut imaginer une séparation des faisceaux par réflexion partielle. La superposition des pupilles de sortie est alors possible, mais un tel montage, utilisable dans un photomètre (²), paraît peu indiqué pour des mesures angulaires précises, en raison de la multiplicité des éléments optiques à introduire.

Restent les déviateurs optiques, dont on connaît de nombreux types. On utilisera deux déviateurs identiques, chacun sur un faisceau traversant une moitié de l'objectif, et chacun donnant en sens inverse une déviation moitié de celle à obtenir au total. Les pupilles de sortie sont alors distinctes. Mais on peut les ramener en coïncidence au moyen d'un petit prisme biréfringent fixe dans le plan focal. Ce sera par exemple un prisme verre-spath-verre symétrique à faces terminales normales à l'axe, pour lequel le lieu des points de rencontre des rayons émergents provenant d'un incident parallèle à l'axe est un plan normal à l'axe, qu'on fera coïncider avec le plan focal, indépendamment du mouvement de mise au point de l'oculaire.

Dans tous les cas, il conviendra d'utiliser non pas des pupilles demi-circulaires, qui donnent aux figures de diffraction des aigrettes certainement nuisibles à la précision des pointés, mais des pupilles limitées par le bord de l'objectif entier et par des arcs de même rayon, formant deux fuseaux symétriques; ou encore simplement deux pupilles circulaires de rayon moitié de celui de l'objectif entier.

Nous examinerons les possibilités d'emploi, dans le présent problème, de trois types de déviateur :

1° *Lame à faces parallèles tournante, en lumière convergente.* — Une lame à faces parallèles d'épaisseur $e$ placée avant le plan focal et dont la normale fait un petit angle $i$ avec l'axe du faisceau incident déplace l'image d'une quantité $e(1-1/n)i$. Le faisceau émergent est astigmate, la distance entre les deux focales vaut $e(n^2-1)\,i^2/n^3$. Pour obtenir un déplacement de 8′ dans le plan focal d'un objectif de 343 cm de longueur focale, il faut une lame de crown de 100 mm d'épaisseur inclinée à 13°; le cercle de moindre diffusion entre les deux focales, pour un objectif de 12 cm de diamètre, mesure alors, angulairement, 2″,5, pour un pouvoir séparateur théorique de 1″. Ce dispositif, intéressant par sa simplicité, n'a donc un astigmatisme tolérable que moyennant des épaisseurs prohibitives, si on veut l'employer pour mesurer des séparations de l'ordre de grandeur indiqué.

2° *Diasporamètre, en lumière parallèle.* — Deux prismes d'indice $n$ de petit angle A placés à la suite l'un de l'autre, leurs arêtes faisant un angle de $2\theta$, produisent une déviation égale à $2(n-1)\,A\sin\theta$. On peut placer deux tels *diasporamètres* déviant en sens opposés devant un objectif de diamètre double du leur, avec l'avantage que l'étalonnage une fois fait, les mesures seront indépendantes de la longueur focale de l'objectif employé. La déviation se faisant en lumière parallèle, il n'y a pas d'aberrations géométriques. Le montage mécanique ne comporte que des pièces tournantes. Mais la lecture de l'angle $\theta$ doit se faire avec une précision qui implique une réalisation très soignée : au voisinage de $\theta = 60°$, donc pour une déviation égale à 86 % du maximum, et en supposant les deux diasporamètres parfaitement liés entre eux, la mesure d'un écart de 1000″ à 1″ près exigerait la lecture de $\theta$ à 5′ près.

3° *Prisme mobile suivant l'axe optique, en lumière convergente.* Un prisme de petit angle donnant une déviation D, situé à une distance $l$ en avant du plan focal, déplace l'image d'une quantité $l$D. Il importe de ramener le plan de l'image à être normal à l'axe optique par un prisme fixe, identique au premier et déviant en sens inverse. L'ensemble est équivalent à une lame d'air d'épaisseur réglable voisine de $l$ à l'intérieur d'une lame de verre un peu plus épaisse, ces deux lames étant faiblement inclinées sur le faisceau. Les deux prismes seront, naturellement, achromatisés. On choisira D de telle sorte que, pour le domaine de mesures envisagé, et compte tenu des moyens mécaniques employés, la précision relative sur la mesure de $l$ soit aussi bonne que possible.

En pratique, on utilisera deux couples de prismes couvrant chacun une moitié du faisceau. Si l'on veut alors avoir superposition, au moins sur la partie utile, des champs de pleine lumière des deux images, on laissera un intervalle masqué de 1 ou 2 cm entre les diaphragmes limitant les deux portions d'objectif utilisées, et l'on placera les prismes fixes à 1/10$^e$ ou 1/20$^e$ de la longueur focale en avant du plan focal; les champs de pleine lumière seront alors superposés dans une bande de 1 à 2 mm de large, qui est précisément celle dans laquelle se font les mesures.

Un prototype de ce montage a été essayé (avec la collaboration technique de M. F. Chauveau) sur objet terrestre éloigné, avec un objectif de 21 cm de diamètre et 310 cm de longueur focale; les prismes utilisés donnent une déviation de 2°; les prismes fixes sont à 15 cm en avant du plan focal, et la distance $l$ est de 20 cm, pour la mesure d'un angle de 16′. L'erreur probable sur une série de pointés est très inférieure au pouvoir séparateur théorique, et la précision est limitée essentiellement par la turbulence atmosphérique.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(¹) A. Danjon, *Bull. Astron.*, 18, 1955, p. 251.

(²) J. Rösch, *Revue d'Optique*, 37, 1958, p. 458.

ÉLECTROSTATIQUE. — *Recherche d'équations aux différences finies pour des points situés sur une distribution superficielle de charges. Cas des systèmes de révolution.* Note (*) de M. **Jacques Gelard**, transmise par M. Léopold Escande.

Considérons une fonction $\psi$ vérifiant dans chacune des deux régions (+) et (—) l'équation aux dérivées partielles

$$\left\{\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{\partial^2}{\partial r^2}+\frac{k}{r}\frac{\partial}{\partial r}\right\}\psi(r,z)=0 \tag{1}$$

et sur la surface (S) les relations

$$\psi_{(+)}=\psi_{(-)}\qquad \frac{\partial\psi_{(+)}}{\partial n}-\frac{\partial\psi_{(-)}}{\partial n}=f\qquad \text{avec}\quad \frac{\partial}{\partial n}=(n\,\text{grad})=(n_z\,d_z+n_r\,dr),$$

où $f$ est une fonction donnée et continue en tout point de la surface. Pour des systèmes de révolution en électrostatique, le potentiel V créé par une distribution superficielle vérifie ces conditions avec $k=1$, $f=-(\sigma/\varepsilon_0)$ [1]. La fonction flux correspond à $k=-1$. Nous allons déterminer les équations aux différences finies pour des points situés sur des surfaces (S) particulièrement intéressantes :

1. *Surface* (S) *dont la méridienne est une droite perpendiculaire à l'axe de révolution.* — Dans chacune des deux régions $\psi_{(+)}$ et $\psi_{(-)}$ nous pouvons effectuer un développement en série de Taylor au voisinage de O jusqu'aux termes du quatrième ordre, soit

$$\left\{\begin{aligned}\psi_{(+)}&=\psi(0)+r\psi_r^{(1)}+z\psi_{z(+)}^{(1)}+\frac{1}{2}[r^2\psi_{r^2}^{(2)}+2rz\psi_{rz(+)}^{(2)}+z^2\psi_{z^2}^{(2)}]\\&+\frac{1}{6}[r^3\psi_{r^3}^{(3)}+3r^2z\psi_{r^2z(+)}^{(3)}+3rz^2\psi_{rz^2}^{(3)}+z^3\psi_{z^3(+)}^{(3)}]\\&+\frac{1}{24}[r^4\psi_{r^4}^{(4)}+4r^3z\psi_{r^3z(+)}^{(4)}+6r^2z^2\psi_{r^2z^2}^{(4)}+4rz^3\psi_{rz^3(+)}^{(4)}+z^4\psi_{z^4}^{(4)}],\\\psi_{(-)}&=\psi(0)+r\psi_r^{(1)}+z\psi_{z(-)}^{(1)}+\frac{1}{2}[r^2\psi_{r^2}^{(2)}+2rz\psi_{rz(-)}^{(2)}+z^2\psi_{z^2}^{(2)}]\\&+\frac{1}{6}[r^3\psi_{r^3}^{(3)}+3r^2z\psi_{r^2z(-)}^{(3)}+3rz^2\psi_{rz^2}^{(3)}+z^3\psi_{z^3(-)}^{(3)}]\\&+\frac{1}{24}[r^4\psi_{r^4}^{(4)}+4r^3z\psi_{r^3z(-)}^{(4)}+6r^2z^2\psi_{r^2z^2}^{(4)}+4rz^3\psi_{rz^3(-)}^{(4)}+z^4\psi_{z^4}^{(4)}].\end{aligned}\right. \tag{2}$$

La condition $(\partial\psi_{(+)}/\partial n_{(-)}(\partial\psi_{(-)}/\partial n)=f(r)$ développée en série de Taylor par rapport à $r$ au voisinage de O nous impose les relations

$$\left\{\begin{aligned}&[\psi_{z(+)}^{(1)}-\psi_{z(-)}^{(1)}]=f,\\&[\psi_{zr(+)}^{(2)}-\psi_{zr(-)}^{(2)}]=f_r^{(1)}],\\&\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\\&[\psi_{r^n(+)}^{n}-\psi_{r^n(-)}^{n}]=f_r^{(n-1)}.\end{aligned}\right. \tag{3}$$

$f_r^{(n-1)}$ désignant la dérivée $(n-1)^{\text{ième}}$ de la fonction $f$ par rapport à $r$ au point O. Dérivons (1) par rapport à $z$ et $rz$, nous obtenons les relations :

$$(4)\qquad \psi^{(3)}_{z^3(+)} + \psi^{(3)}_{r^2z(+)} + kr^{-1}\psi^{(2)}_{rz(+)} = 0,\qquad \psi^{(3)}_{z^3(-)} + \psi^{(3)}_{r^2z(-)} + kr^{-1}\psi^{(2)}_{rz(-)} = 0.$$

$$(5)\qquad \begin{cases} \psi^{(4)}_{rz^3(+)} + \psi^{(4)}_{r^3z(+)} - kr^{-2}\psi^{(2)}_{rz(+)} + kr^{-1}\psi^{(3)}_{r^2z(+)} = 0, \\ \psi^{(4)}_{rz^3(-)} + \psi^{(4)}_{r^3z(-)} - kr^{-2}\psi^{(2)}_{rz(-)} + kr^{-1}\psi^{(3)}_{r^2z(-)} = 0, \end{cases}$$

d'où nous déduirons, en tenant compte de (3)

$$(6)\qquad ph^3[\psi^{(3)}_{z^3(+)} - \psi^{(3)}_{z^3(-)}] + ph^3 f_r^{(2)} + kh^2 f_r^{(1)} = 0.$$

$$(7)\qquad p^2h^4[\psi^{(4)}_{rz^3(+)} - \psi^{(4)}_{rz^3(-)}] + p^2h^4[\psi^{(4)}_{r^3z(+)} - \psi^{(4)}_{r^3z(-)}] - kh^2 f_r^{(1)} + kph^3 f_r^{(2)} = 0.$$

En écrivant (2) pour les huit points 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 nous obtenons huit équations qui associées à (6) et (7) nous donnent

$$(8)\qquad 12\,[(2)+(4)-2(0)] = 12h^2\psi^{(2)}_{r^2} + h^4\psi^{(4)}_{r^4},$$

$$(9)\qquad 3\,[(2)-(4)] = 6h\psi^{(1)}_{r} + h^3\psi^{(3)}_{r^3},$$

$$(10)\qquad 12p[(1)+(3)-2(0)] = 12ph^2\psi^{(2)}_{z^2} + ph^4\psi^{(4)}_{z^4} + 12phf - 2ph^3 f_r^{(2)} - 2kh^2 f_r^{(1)}.$$

$$(11)\qquad h^4\psi^{(4)}_{r^2z^2} = (5)+(6)+(7)+(8)+4(0)-2[(1)+(2)+(3)+(4)] - h^3 f_r^{(2)}.$$

$$(12)\qquad 6p^2h^3\psi^{(3)}_{rz^2} = 3p^2[(5)+(6)-(7)-(8)-2(2)+2(4)] - (6p^2+k)h^2 f_r^{(1)} + kph^3 f_r^{(2)}.$$

L'équation (1) et ses dérivées par rapport à $r$, $r^2$ et $z^2$ nous permettent d'écrire quatre nouvelles relations. On a donc neuf équations entre les huit inconnues que sont les dérivées partielles $\psi^{(1)}_r$, $\psi^{(2)}_{r^2}$, $\psi^{(3)}_{r^3}$, $\psi^{(4)}_{r^4}$, $\psi^{(2)}_{z^2}$, $\psi^{(4)}_{z^4}$, $\psi^{(4)}_{r^2z^2}$, $\psi^{(3)}_{rz^2}$. Nous obtenons alors, en éliminant les huit inconnues,

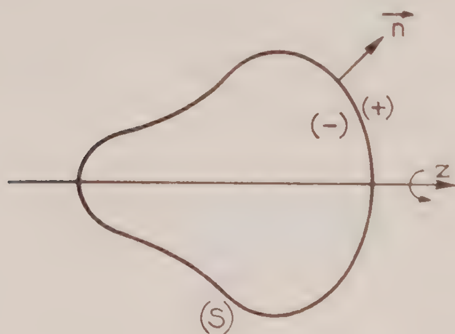


Fig 1

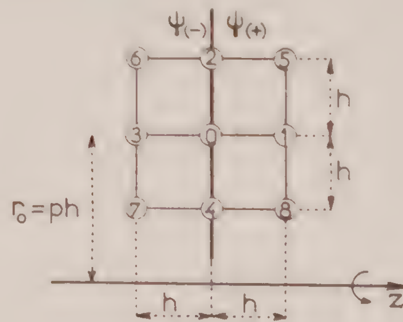


Fig. 2

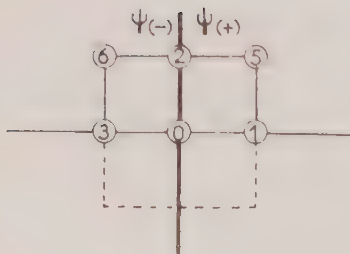


Fig. 3

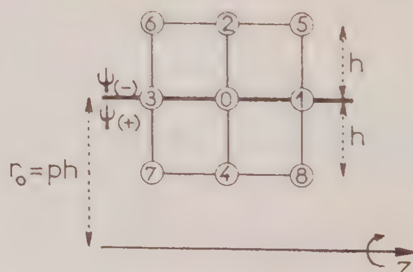


Fig. 4

l'expression cherchée

$$
\begin{aligned}
(13)\qquad & 120p(8p^2+k^2+2k)(0) \\
&= 12p(16p^2+k^2+6k)[(1)+(3)] \\
&\quad + [48p^3+24kp^2+6k^2p+12kp+8k^2+4k+k^3][(5)+(6)] \\
&\quad\ \ [48p^3-24kp^2+6k^2p+12kp-8k^2-4k-k^3][(7)+(8)] \\
&\quad + 2[96p^3+48kp^2+18k^2p+12kp+5k^3+10k^2+8k](2) \\
&\quad + 2[96p^3-48kp^2+18k^2p+12kp-5k^3-10k^2-8k](4) \\
&\quad - 24p(12p^2+k^2+4k)hf \\
&\quad + \left[k(2k^2\ \ 8k-8)-\frac{k}{3p^2}(k^2+8k+4)\right]h^2 f_r^{(1)} \\
&\quad + \left[2kp(3k+2)+\frac{k^2}{3p}(k^2+8k+4)\right]h^3 f_r^{(2)}.
\end{aligned}
$$

Cette expression n'est plus valable pour $p=0$, c'est-à-dire pour un point situé sur l'axe. Il faut reprendre entièrement le calcul qui nous conduit alors à la relation

$$
\begin{aligned}
(14)\quad 2(5k^2+23k+30)(0) &= 2(k+1)(5k+12)(2)-(k^2+k-12)[(1)+(3)] \\
&\quad + (k+1)(k+6)[(5)+(6)]-6(k+3)hf+\frac{k(k+1)}{2}h^3 f_r^{(2)}.
\end{aligned}
$$

2. *Surface* (S) *dont la méridienne est une droite parallèle à l'axe de révolution.* — Un calcul similaire au précédent nous donne

$$
\begin{aligned}
(15)\quad & 120p(8p^2+k^2+2k)(0) \\
&= 12p(16p^2+k^2+6k)[(1)+(3)] \\
&\quad [+48p^3+24kp^2+6k^2p+12kp+8k^2+4k+k^3][(5)+(6)] \\
&\qquad + [48p^3-24kp^2+6k^2p+12kp-8k^2-4k-k^3][(7)+(8)] \\
&\quad + 2[96p^3+48kp^2+18k^2p+12kp+5k^3+10k^2+8k](2) \\
&\quad + 2[96p^3-48kp^2+18k^2p+12kp-5k^3-10k^2-8k](4) \\
&\quad - \left[288p^3+24k(k+4)p+\frac{4k^2(k+1)(k+4)}{p}+\frac{k^2(k+1)^2(k+2)^2}{2p^3}\right]hf \\
&\quad + 2k(k-2)\left(p-\frac{k^2}{4p}\right)h^2 f_r^{(2)}.
\end{aligned}
$$

Lorsque $f=0$, on retrouve les équations aux différences finies habituelles (²).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(¹) *Voir* E. DURAND, *Électrostatique et Magnétostatique*, Masson, Paris, 1953.

(²) E. DURAND, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2355.

MAGNÉTISME. — *Étude de l'aimantation dans un monocristal de ferrosilicium par résonance ferromagnétique.* Note (*) de M. **André Coumes**, présentée par M. Louis Néel.

Le rôle joué par la théorie des phases de domaines élémentaires de Néel [1] dans la résonance ferromagnétique [2] nous a conduit à la méthode exposée ici pour évaluer la position de l'aimantation dans une phase, à partir de mesures du champ de résonance ferromagnétique effectuées sur un échantillon monocristallin de ferrosilicium en forme de disque taillé dans l'un des plans de base du cube. La relation entre la fréquence de résonance ferromagnétique $\omega_0$, le champ appliqué $H_z$, les coefficients de champ démagnétisant $N_x$, $N_y$, $N_z$ et les coefficients du champ effectif d'anisotropie $N_{ex}$, $N_{ey}$ a été donnée par Kittel [3] pour le cas qui nous intéresse ici :

$$(1)\qquad \omega_0^2 = \gamma^2 [H_z + (N_x + N_{ex} - N_z) J_z][H_z + (N_y + N_{ey} - N_z) J_z]$$

Les calculs de cet auteur ont été ensuite confirmés par les expériences de Kip et Arnold [4] et de Strub [5]. Sur la figure 1 on a porté le champ de résonance $H_z^{\text{rés}}$ appliqué suivant la direction $Oz$ en fonction de l'angle $\theta$ que fait $Oz$ avec l'un des axes de facile aimantation. La courbe en trait plein représente les variations de $(H_z^{\text{rés}})$ calculé; la courbe en pointillés est relative aux valeurs expérimentales [5]. Malgré la bonne concordance entre les prévisions et les mesures, un écart important subsiste pour certaines orientations du champ appliqué. En effet, les valeurs calculées de $(H_z^{\text{rés}})$ obéissent à une loi de la forme

$$(2)\qquad H_z^{\text{rés}} = A - B\cos 4\theta \qquad \text{avec} \quad B = \frac{2K}{J}$$

mais ce calcul suppose que l'aimantation J est alignée avec le champ appliqué, ce qui n'est pas exact tant que le champ appliqué n'atteint pas une grande valeur. La comparaison de la courbe théorique et de la courbe expérimentale nous permet de préciser la position vraie de l'aimantation pour les valeurs de $H_z^{\text{rés}}$ dans les différentes directions du plan (001).

*a. Faibles champs : deux phases de domaines élémentaires.* — Lorsqu'on fait croître le champ appliqué suivant $Oz$, les aimantations des deux phases, initialement dirigées suivant les axes de facile aimantation, s'écartent de ceux-ci d'un angle $\alpha$. Lorsqu'on atteint $(H_z^{\text{rés}})_0$ (point M), en réalité c'est une résonance suivant la direction $\alpha$ (point P) qu'on réalise. Les courbes de la figure 1 nous permettent donc d'évaluer la direction de l'aimantation vraie pour une phase de domaines. Bien entendu, les courbes précédentes prolongées jusqu'à $\theta = 90°$ nous permettraient de raisonner de la même façon sur l'autre phase. Le tableau I contient la comparaison

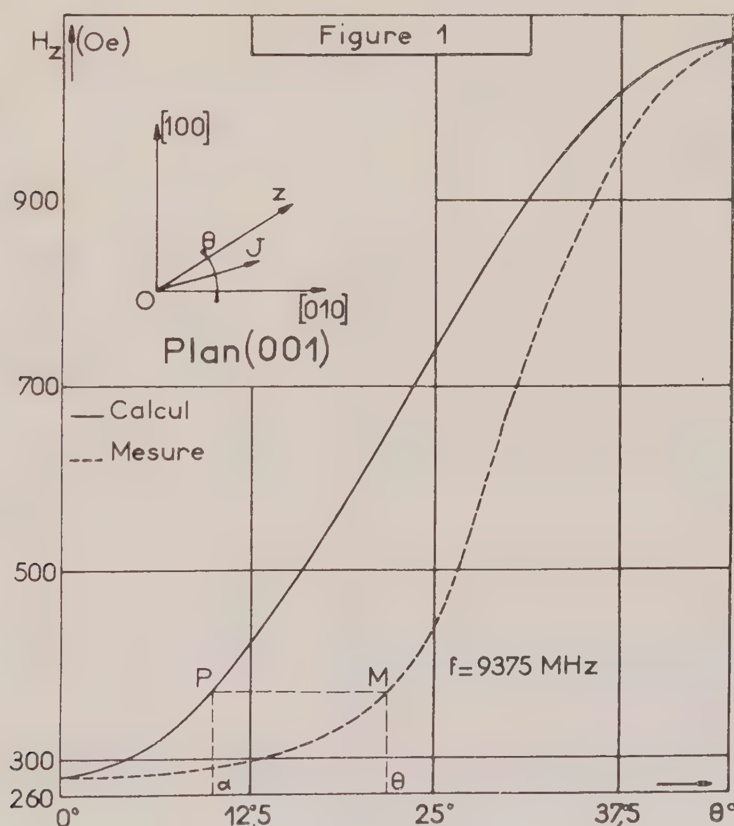
des résultats ainsi obtenus avec ceux que fournit le calcul de l'angle $\alpha$ suivant la méthode de Néel [1].

TABLEAU I.

| $\theta$..... | 12°5. | 16°15. | 20°. | 21°45. | 22°5. | 25°. | 27°. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $(H_z^{rés})_\theta$ .............. | 300 | 320 | 350 | 380 | 400 | 450 | 580 |
| $\alpha$ lu sur les courbes... | 5° | 8°5 | 9°5 | 10°5 | 11° | 15° | 18° |
| $\alpha$ calculé ............ | 7° | 9°5 | 12°5 | 14° | 15° | 19° | 20°5 |

L'écart maximal entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées se produit au voisinage de $\theta = 22°5$; c'est l'angle pour lequel une légère erreur sur $\theta$ se manifeste par une variation importante de $(H_z^{rés})$ calculé.

*b. Champs forts : une phase de domaines élémentaires.* — Lorsque le champ appliqué atteint une certaine valeur (de l'ordre de 600 Oe ici) il




n'existe plus de solution réelle pour $\alpha$ calculé en supposant deux phases; c'est qu'il n'y a plus qu'une seule phase de domaines. Les deux courbes de la figure 1 nous permettent encore de fixer la position vraie de l'aimantation, tandis que le calcul indiqué dans [1] nous donne les valeurs théoriques de $\alpha$ qui représente ici l'angle de l'aimantation de la phase unique avec l'axe [010]. De plus la composante normale de l'aimantation est voisine de $J_N = J_s \Delta\theta$, $\Delta\theta$ désignant l'écart angulaire entre le champ

appliqué et l'aimantation. Le champ de résonance observé diffère de la valeur théorique d'un quantité $H_z^{res} = 4B (\sin 4\theta) \Delta\theta$ d'après l'équation (2). Cette quantité se lit sur la figure 1 et nous tirons

$$J_N = \frac{J_s^2}{8K_1 \sin 4\theta} \Delta H_z^{res},$$

relation qui nous permet de calculer $J_N$ pour chaque direction $\theta$. On vérifie que le rapport $H_z^{res}/\sin 4\theta$ tend vers zéro lorsque $\theta$ tend vers $n\pi/4$.

Le tableau II contient pour chaque couple de valeurs $\theta$, $(H_z^{res})_\theta$ les valeurs de $\alpha$ mesuré et de $\alpha$ calculé, les valeurs de la composante normale de l'aimantation $J_N$ évaluée d'après la figure 1 ainsi que les valeurs de $J_N$ calculées suivant la théorie classique (1), (6).

Tableau II.

| $\theta$..... | 30°. | 32°5. | 35°. | 37°5. | 40°. |
|---|---|---|---|---|---|
| $(H_z^{rés})_\theta$ observé......... | 680 | 780 | 880 | 960 | 1040 |
| $\alpha$ lu sur les courbes..... | 22°5 | 26° | 30° | 34° | 37° |
| $\alpha$ calculé.............. | 21° | 25° | 29° | 33° | 36°5 |
| $J_N$ d'après les courbes... | 230 | 182 | 162 | 115 | 104 |
| $J_N$ calculé............ | 248 | 200 | 168 | 126 | 95 |

Dans les deux cas ci-dessus, la composante du champ appliqué suivant la direction $\alpha$ serait en toute rigueur $(H_z^{res})_\theta \cos(\theta - \alpha)$ mais la correction résultant de cette remarque demeure inférieure aux erreurs expérimentales.

Nous voyons donc que des expériences de résonance ferromagnétique permettent de suivre la rotation de l'aimantation à partir des axes de facile aimantation. La direction de l'aimantation est obtenue à quelques degrés près et la composante normale de l'aimantation est mesurée à 12 % près environ. Or, pour certaines directions, les mesures du champ de résonance ferromagnétique peuvent atteindre une incertitude de l'ordre de 10 % qui semble constituer la principale cause des écarts constatés. Nous nous sommes borné ici à l'étude d'un réseau cubique, mais il semble que ce procédé d'étude puisse être spécialement utile pour l'étude de l'aimantation de composés à symétrie hexagonale.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) L. Néel, *J. Phys. Rad.*, 5, 1944, p. 241.
(2) A. Coumes, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 819.
(3) C. Kittel, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 155.
(4) A. F. Kip et R. D. Arnold, *Phys. Rev.*, 75, 1949, p. 1556.
(5) A. Strub, *J. Phys. Rad.*, 21, nº 3, 1960, p. 43 A.
(6) R. Becker et W. Doring, *Ferromagnetismus*, p. 122.

(*École d'Ingénieurs Électroniciens, Grenoble.*)

OPTIQUE ÉLECTRONIQUE. — *Coefficient d'aberration de sphéricité des lentilles électroniques magnétiques dissymétriques.* Note (*) de M^lle **Josette Barthère**, MM. **Jacques Dugas** et **Pierre Durandeau**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le calcul des coefficients d'aberration de sphéricité a été effectué pour une série de lentilles électroniques magnétiques *dissymétriques*, à partir d'une mesure précise de l'induction magnétique sur l'axe de ces lentilles. Présentation du résultat de ces calculs.

Le calcul du coefficient d'aberration de sphéricité $C_s$ des lentilles magnétiques a déjà fait l'objet de divers travaux. Il semble cependant que si les résultats concernant les *lentilles symétriques* sont depuis assez longtemps connus [Glaser (1), Liebmann (2), Lenz (3)], ceux qui se rapportent aux *lentilles dissymétriques* sont moins nombreux. D'autre part, dans ce dernier cas, ils ont été obtenus à partir d'une répartition *théorique* de l'induction sur l'axe [Dosse (4)], répartition qui diffère de celle qui existe dans les lentilles réelles.

Récemment, Durandeau, Fagot, Laudet (5) ont décrit une méthode de mesure précise du champ sur l'axe d'une lentille magnétique et ont étudié systématiquement un certain nombre de lentilles dissymétriques. Durandeau, Fagot, Fert (6) ont calculé les coefficients $C_s$ pour des lentilles dissymétriques minces. Nous avons étendu ce calcul au cas des lentilles épaisses.

*Méthode de calcul.* — Le calcul des coefficients $C_s$ a été effectué par M^lle J. Barthère, à l'aide d'une machine électronique arithmétique, en utilisant l'expression classique (1)

$$C_s = \frac{e}{96 m_0 V^*} \int_{z_0}^{z_1} \left\{ \frac{e}{2mV^*} B^4 + 5B'^2 - BB'' \right\} y^4 \, dz.$$

*Résultats.* — Durandeau et Fert (8) ont donné une représentation commode des propriétés paraxiales des lentilles électroniques magnétiques symétriques. P. Tardieu (9) et avec plus de précision J. Dugas (7) ont montré que cette représentation s'étendait aux lentilles dissymétriques. Nous adoptons ici cette représentation.

Nous rappelons, pour la compréhension de ce qui suit :

*a.* que l'excitation NI d'une lentille est rapportée à l'excitation $NI_0$ pour laquelle la distance focale asymptotique $f_1$ est minimale. En première approximation, $NI_0 = 13{,}5\sqrt{V^*}$ ($V^*$, tension accélératrice, compte tenu de la correction de relativité);

*b.* que les longueurs, et en particulier le coefficient d'aberration $C_s$, sont rapportés à la longueur $f_{1m}$ qui représente la distance focale asymptotique $f_1$ minimale de cette lentille. En première approximation, la lon-

gueur $f_{1m}$ se calcule immédiatement à partir des données de construction de la lentille

$$f_{1m} = 0,5\sqrt{S^2 + 0,45\left(\frac{D_1 + D_2}{2}\right)^2}.$$

Sur la figure 1 nous donnons la valeur de $C_s/f_{1m}$ en fonction de $NI/NI_0$ pour une série de lentilles symétriques : ces valeurs sont en bon accord avec celles de Liebmann (²).

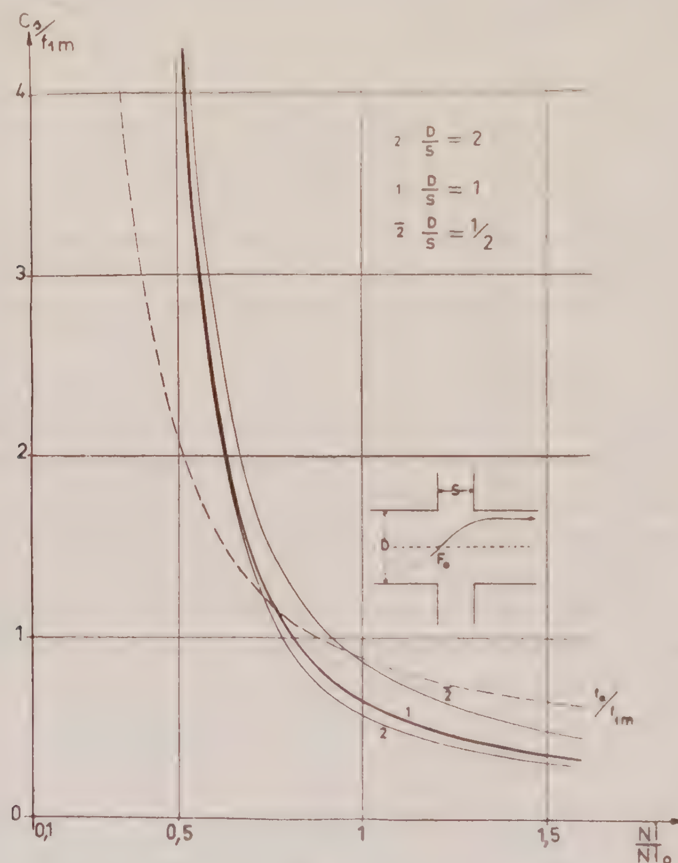



Fig. 1.

Sur la figure 2, les valeurs de $C_s/f_{1m}$ sont données pour une série de lentilles dissymétriques correspondant toutes à $(D_1 + D_2)/2S = 1$. Cette lentille étant utilisée comme objectif de microscope électronique, $D_1$ est le diamètre du trou percé dans les pièces polaires du côté objet. $D_2$ est le même diamètre du côté image.

On note, en particulier que, pour une valeur donnée de l'entrefer S, du rapport $(D_1 + D_2)/2S$ et de l'excitation $NI/NI_0$ (ce qui fixe sensiblement $f_0$) le fait d'augmenter $D_1/D_2$ pour obtenir plus de place dans la zone de l'objet se traduit par une augmentation du coefficient d'aberration.

A titre de comparaison, nous avons représenté sur les figures 1 et 2 les valeurs $f_0/f_{1m}$ de la distance focale de l'objectif *symétrique* (trait discontinu).

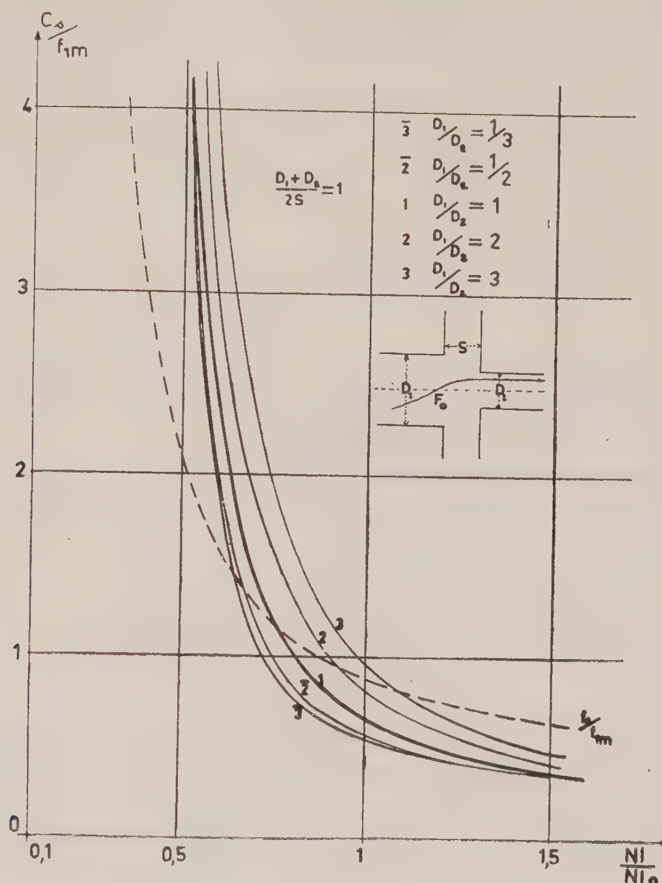



Fig. 2.

La méthode utilisée pour obtenir le coefficient d'aberration, et une présentation détaillée des résultats, feront l'objet de publications prochaines.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) W. Glaser, *Handbuch der Physik*, B, 33, *Korpuscularoptik*, Springer Verlag, Berlin, 1956.

(2) G. Liebmann et E. M. Grad, *Proc. Phys. Soc.*, B, 64, 1951, p. 956 et 972.

(3) F. Lenz, *Z. angew. Phys.*, 2, 1950, p. 448.

(4) J. Dosse, *Z. Physik*, 117, 1941, p. 316.

(5) P. Durandeau, B. Fagot, Mlle Barthère et M. Laudet, *J. Phys. Rad.*, 20, no 7, juillet 1959, p. 80 A.

(6) P. Durandeau, B. Fagot et Ch. Fert, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 949.

(7) J. Dugas, *Thèse de 3e cycle*, Toulouse, 1960.

(8) P. Durandeau et Ch. Fert, *Revue d'Optique*, 36, no 5, 1957, p. 205.

(9) P. Tardieu, *Thèse de 3e cycle*, Toulouse, 1958.

ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE. — *Analyseur d'ondes de tensions électriques.* Note (*) de MM. **Roger Dehors** et **Guy Séguier**, transmise par M. Louis Néel.

La source S périodique à analyser est placée en série avec un milliampèremètre magnétoélectrique dans une diagonale d'un pont à quatre redresseurs. L'autre diagonale est parcourue par des impulsions très brèves de courant, de même période, unidirectionnelles qui rendent le pont momentanément perméable au courant de S. La valeur instantanée de la tension est déduite de la mesure; le balayage de la période se fait par déphasage des impulsions.

*Principe de l'analyseur proposé.* — Dans une précédente Note [1] nous avons rappelé les propriétés du pont symétrique à quatre redresseurs considéré comme organe de commutation.

Le même pont (*fig.* 1) composé des diodes $D_1$, $D_2$, $D_3$, $D_4$ supposées parfaites (résistance nulle ou infiniment grande), est alimenté par un géné-

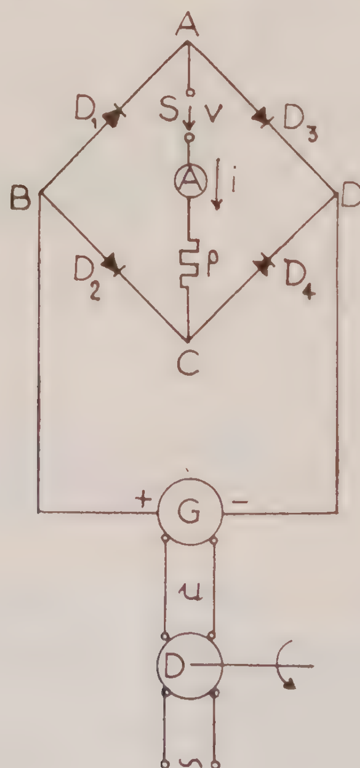



Fig. 1.

rateur G d'impulsions de courant, unidirectionnelles, de durée constante θ très faible par rapport à leur période T; le pont est ainsi rendu conducteur dans cet intervalle de temps.

La source S, dont la tension $\varphi$ de même période T est à analyser, est placée dans la diagonale AC, en série avec un milliampèremètre magnéto-électrique A. Son débit $i$ est possible sur la double dérivation $D_2D_1$ et $D_4D_3$, dans l'intervalle $\theta$, à condition que la valeur absolue de $i$ reste inférieure à l'amplitude des impulsions. La déviation de l'appareil est

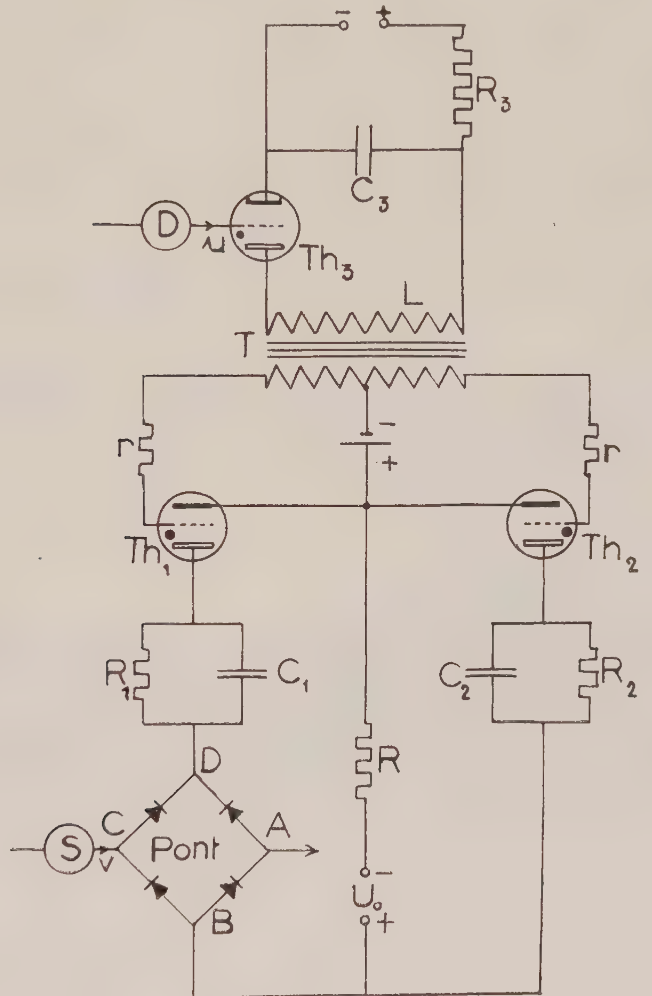



Fig. 2.

pratiquement proportionnelle à la valeur moyenne de $\varphi$ dans cet intervalle, c'est-à-dire à sa valeur instantanée si $\theta/T$ est assez faible.

Un déphaseur étalonné D, placé en amont de G, permet de déplacer continûment l'intervalle de conduction de o à T, ce qui rend possible l'analyse point par point de la forme d'onde.

*Génération des impulsions.* — Le générateur est constitué essentiellement par deux thyratrons $Th_1$, $Th_2$ aux cathodes équipotentielles, alimentés par une tension continue $U_0$ suivant le schéma de principe de la figure 2, le premier tube étant en série avec la diagonale BD du pont.

Les circuits $C_1R_1$ et $C_2R_2$ et la résistance R ont pour objet de faire fonctionner l'ensemble en bascule, l'amorçage de $Th_1$ provoquant l'extinction de $Th_2$ et inversement.

La bascule est commandée par un oscillateur à relaxation (thyratron $Th_3$) en synchronisme avec la source de tension $u$ déphasable, et débitant sur le primaire L du transformateur de grilles T. On recueille au secondaire les impulsions positives nécessaires aux allumages de $Th_1$ et $Th_2$ séparés par le temps $\theta$, celui-ci étant fonction de la pseudo-période $2\pi\sqrt{LC_3}$.

*Réalisation.* — L'un de nous (Séguier) a ainsi réalisé un analyseur d'ondes fonctionnant à 50 Hz pour des valeurs maximales de la tension $v$ à analyser et du courant $i$ égales respectivement à 120 V et 6 mA [2]. La durée relative $\theta/T$ de l'intervalle conducteur a été choisie égale à 1/100. Le déphasage de l'impulsion correspondante est lu directement sur le cadran du déphaseur.

En donnant à l'arbre de manœuvre du déphaseur une faible vitesse constante on peut, grâce à un potentiomètre enregistreur, obtenir un tracé automatique de la forme d'onde, le dispositif semblant alors se comporter comme un ralentisseur de phénomènes et rappelant l'Ondographe Hospitalier.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 2341.

(2) Malgré la valeur très élevée de la résistance inverse des diodes, un courant parasite peut dans certains cas altérer la précision, et rendre une correction nécessaire. Un choix convenable de la valeur de $\rho$ permet de réduire l'intensité de ce courant; mais sa nullité n'est obtenue que si les diodes sont absolument identiques, et si la tension $v$ est formée d'alternances symétriques à T/2 près ou présentant une symétrie par rapport à leurs zéros.

Diodes utilisées : au silicium Thomson-Houston; n° 13 J 2; résistance inverse de l'ordre de 100 MΩ (fonction de la tension).

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE. — *Interactions indirectes de spins et croisement de fréquences dans l'acide hexafluophosphorique en champ faible.* Note (*) de MM. **Ange Erbeia** et **Georges Béné**, transmise par M. Louis Néel.

La résonance des noyaux de $^{19}F$ a été étudiée, à la fréquence de 8,4 kHz, dans une solution commerciale d'acide hexafluophosphorique (composition en poids : $HPF_6$, 65 %; FH, 6 %; $H_2O$, 21 %; mélange d'acides : $HPO_2F_2$, $H_2PO_3F$ et $PO_4H_3$, 8 %). On observe une interaction indirecte de spins entre les noyaux $^{19}F$ et $^{31}P$ de la molécule $HPF_6$. Le spectre de

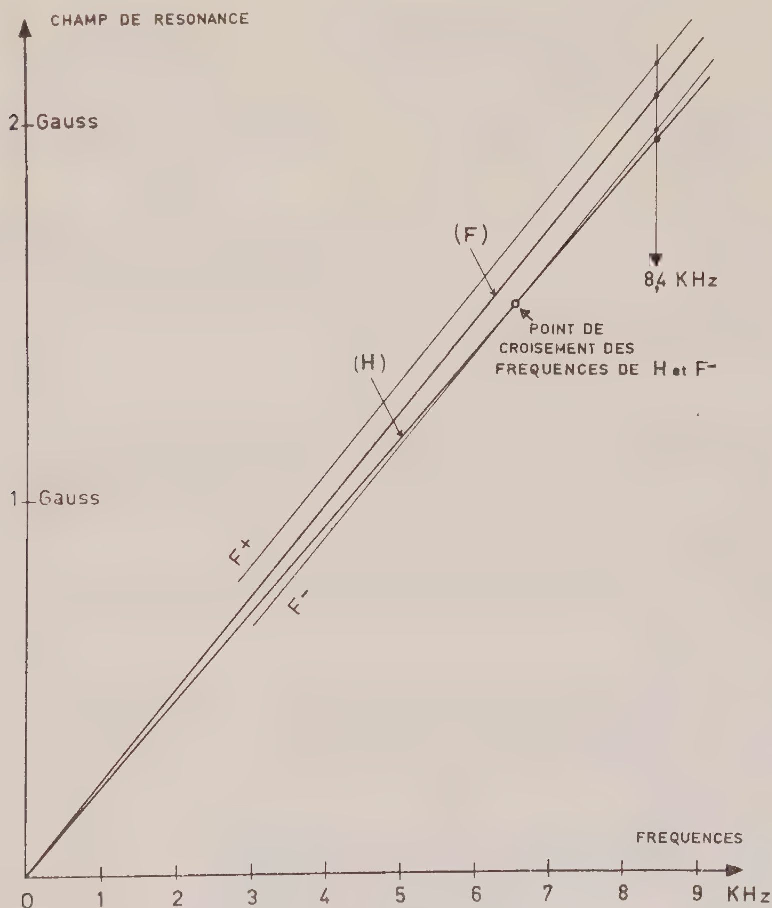



Fig. 1.

résonance nucléaire magnétique de cet échantillon en champ élevé, par exemple à 150 kHz ($\nu_{0F,P} \gg J_{F,P}$) est le suivant : le déplacement chimique est négligeable; J vaut 720 Hz, les protons résonnent à 35,2 gauss, le doublet de $^{19}F$ est situé à 36,910 gauss ($F^-$) et 37,090 gauss ($F^+$), l'heptuplet

de $^{31}P$ a son centre à 87 gauss, l'écart entre deux raies consécutives est de 420 mgauss.

A 8,4 kHz, les positions respectives des résonances de $^1H$ et du centre de gravité du doublet de $^{19}F$ sont séparées par un intervalle en champ, qui est approximativement 6 % du champ de résonance des protons.

Les champs de résonance des protons et des deux satellites du fluor sont donnés en fonction de la fréquence sur la figure 1.

Nous remarquons que pour la fréquence de 6,5 kHz la résonance du proton est exactement superposée à celle du satellite $F^-$.

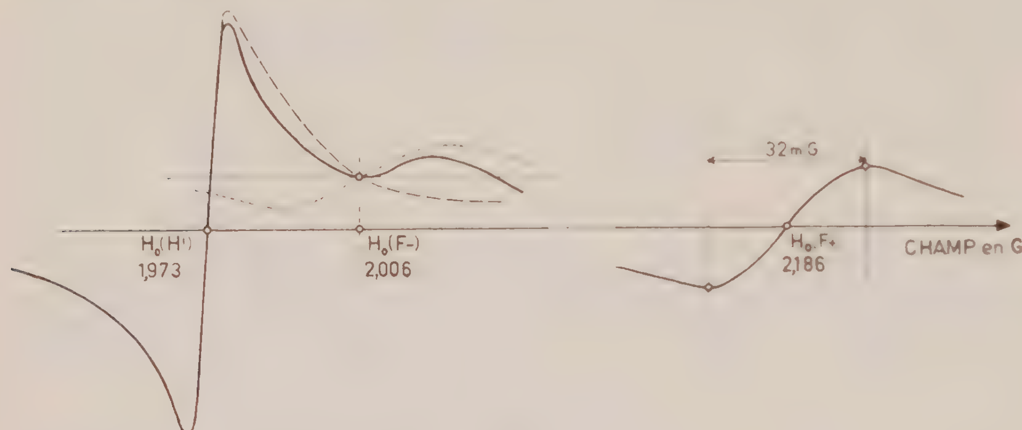



**Fig. 2**

A 8,4 kHz, l'écart entre $F^-$ et H est de 32 mgauss et les largeurs de ces deux raies sont telles que les deux courbes de dispersion obtenues ont une partie commune; on se trouve déjà dans le cas d'un croisement partiel des fréquences de résonance de $F^-$ et H ([1]).

L'enregistrement du spectre montre que le doublet de $^{19}F$ présente quelques particularités que nous énumérons ci-dessous (*fig* 2 : courbe en trait plein).

1° Les deux satellites présentent entre eux une assez forte dissymétrie d'amplitude : la hauteur de $F^-$ est environ 40 % celle de $F^+$.

2° La largeur de raie de ces deux satellites est plus grande qu'en champ élevé

à 35 gauss : $\Delta H$ pour $F^-$ et $F^+ \simeq$ 5 mgauss;

à 2 gauss : $\Delta H$ pour $F^-$ et $F^+ \simeq$ 15 mgauss.

*Interprétation.* — 1° La dissymétrie d'amplitude des deux signaux du fluor s'interprète par deux mécanismes dont les effets s'ajoutent :

*a.* Opérant à fréquence constante, la polarisation des noyaux du satellite $F^-$ est plus petite que celle correspondant au satellite $F^+$ ($J = 180$ mgauss pour $H_0 = 2$ gauss).

*b.* La grandeur de l'interaction indirecte J n'est plus négligeable devant l'écart des fréquences de Larmor $\Delta\nu_0$ des noyaux de $^{19}F$ et $^{31}P$. Le rap-

port $J/\Delta\nu_0$ joue en première approximation le même rôle que le rapport $J/\delta$ en haute résolution [2].

Ces deux effets ne semblent toutefois pas suffisants pour expliquer quantitativement la dissymétrie observée. Le fait que la résonance de $F^-$ est superposée à une aile de la résonance des noyaux de H contribue à accroître la dissymétrie.

2° L'accroissement de la largeur de raie des satellites de $^{19}F$ est soit une autre conséquence de l'interaction indirecte, soit un effet dû au croisement partiel des fréquences de $F^-$ et H, ces derniers noyaux créant un mécanisme supplémentaire de relaxation pour les noyaux de fluor.

3° La dissymétrie des largeurs de raie comme le montre la figure 2 est simplement due à la superposition des courbes de résonance de $F^-$ et H.

On a tracé sur la figure 2 : en trait plein les courbes expérimentales de résonance de $F^+$, $F^-$ et H; en pointillé le signal théorique de $F^-$ (amplitude $\simeq 50\%$ de celle de $F^+$); en tiret l'aile théorique de la résonance de H.

Ce travail est poursuivi actuellement par des mesures à des fréquences plus basses.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) M. Goldman, *Comptes rendus*, 226, 1958, p. 1038.

(2) W. A. Anderson, *Phys. Rev.*, 102, 1956, p. 151.

(*Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,*
*Institut de Physique expérimentale, Genève.*)

RADIOACTIVITÉ. — *Contribution à l'étude de la dosimétrie des flux élevés de rayonnements ionisants.* Note de (*) MM. **Jacques Prévé** et **Gabriel de Gaudemaris**, transmise par M. Louis Néel.

Les auteurs ont essayé différentes méthodes de dosimétrie des flux élevés de rayonnement $\gamma$ ($1,2.10^6$ rad/h) et d'électrons accélérés ($10^8$ rad h). Les méthodes les plus précises reposent sur le système cérique-céreux et sur le dégagement gazeux donné par le cyclohexane.

La dosimétrie des flux élevés de radiations est un problème à l'ordre du jour ([1]). Au Centre d'Études nucléaires de Grenoble, le problème s'est posé de sélectionner une méthode commode et précise, pour la dosimétrie des flux de sources puissantes, en l'espèce, une source de $^{60}Co$ de 15 000 C, et deux accélérateurs d'électrons en basse tension (500 kV) et haute intensité (1 MA).

Les systèmes utilisés pour le flux $\gamma$ sont les suivants :

1° chambre d'ionisation Victoreen (Rœntgen-ratemeter Model 510) équipée d'une jauge haute énergie (n° 603), calibrée à ± 15 % dans la gamme 1500-50 000 r/mn;

2° dosimètre au sulfate ferreux standard ([2]). La dose reçue a été limitée à 50 000 rad; nous avons pris G = 15,6;

3° dosimètre au sulfate ferreux modifié par addition de cuivre ([3]) pour admettre des doses plus élevées (G = 0,66);

4° dosimètre au sulfate cérique, avec dosage spectrophotométrique; pour limiter la réduction photochimique, nous avons travaillé en solution 0,1 N d'après ([4]) (G = 2,4);

5° dosimètre au cyclohexane ([5]), ([6]) basé sur le dégagement gazeux du cyclohexane sous irradiation. Nous avons admis que le gaz était entièrement de l'hydrogène, et G = 5,25. La dose a été limitée à $5.10^6$ rad environ. Il est essentiel que le carbure soit agité vigoureusement, pour assurer le dégagement des gaz dissous;

6° dosimètre à l'acide oxalique ([7]) en solution N/10, avec titration de l'acide restant au permanganate.

Ce dernier dosimètre n'a donné qu'une mauvaise reproductibilité, et les résultats ne sont pas linéaires en fonction de la dose administrée. Aussi, l'avons-nous rapidement écarté.

Les résultats obtenus par les autres méthodes sont consignés dans le tableau I (moyenne de cinq mesures).

On constate que les mesures à la chambre Victoreen demeurent dans la marge d'erreur admise par le fabricant. Le dosimètre au sulfate ferreux standard est difficile à employer, car il nécessite des expositions trop courtes. Les autres méthodes sont faciles à mettre en œuvre et donnent des valeurs très reproductibles (± 3 %).

TABLEAU I.

*Dosimétrie de la source de cobalt 60 de 15 000 C.*

| Dosimètre. | Dose totale administrée. | Intensité de dose (rad/h). | Écart à la valeur moyenne (%). |
|---|---|---|---|
| Victoreen.......... | – | $1,06.10^6$ | $-4,5$ |
| $SO_4Fe$............ | $5.10^4$ | 1,17 » | $+5,4$ |
| $SO_4Fe$, $SO_4Cu$...... | $40.10^5$ | 1,09 » | $-1,8$ |
| Cyclohexane........ | $10^6$ | 1,09 » | $-1,8$ |
| $(SO_4)_2$ Ce.......... | $6.10^6$ | 1,14 » | $+2,7$ |
| Valeur moyenne.................. | | 1,11 » | – |

Le sulfate cérique donne des résultats identiques en solution N/10 ou N/100, à condition de ne pas dépasser une conversion de 70 %.

Pour la mesure des flux d'électrons accélérés, nous avons choisi la méthode aux sels cériques et celle au cyclohexane. Le sel cérique était placé dans une cellule d'irradiation en verre, disposée de manière à utiliser au maximum le flux électronique sous la fenêtre de l'accélérateur, la mise à la terre étant assurée par un fil de platine plongeant dans la solution. Le cyclohexane était placé dans une cellule en acier inoxydable, de géométrie identique, car la conductivité électrique extrêmement faible du liquide nécessite une électrode de mise à la terre de grande surface. L'une et l'autre de ces cellules étaient refroidies par un courant d'eau, pour maintenir la température vers 20-25° C.

Les résultats de ces mesures sont donnés dans le tableau II, l'appareil étant réglé à 500 kV pour trois intensités de courant cible; on a joint le résultat du calcul de la puissance par mesures électriques, correction étant faite pour les pertes d'énergie dans les fenêtres et dans l'air.

TABLEAU II.

*Dosimétrie des flux d'électrons accélérés (tension 500 kV).*

| Intensité du faisceau (μA). | Dosimétrie $(SO_4)_2$Ce (W). | Dosimétrie cyclohexane (W). | Mesures électriques (W). |
|---|---|---|---|
| 100........... | 40,9 | 37,5 | 45 |
| 250........... | 93,7 | 98,2 | 112,5 |
| 500........... | 189 | 197,4 | 225 |

On constate que l'accord entre les dosimétries chimiques est assez satisfaisant. Quant à la différence avec les mesures électriques, elle est assez peu importante, de 12 à 16 % et s'explique aisément par le fait qu'une certaine fraction du flux électronique ne cède pas toute son énergie dans le liquide, mais sur les parois du récipient.

Le problème de la dosimétrie dans un réacteur nucléaire du type piscine

se posant également à nous, nous avons cherché à employer le procédé au cyclohexane. En un endroit situé à proximité immédiate du cœur, où la puissance dissipée est de 0,17 W/g d'après les méthodes physiques, nous n'avons pu trouver de la sorte que 0,11 à 0,12 W/g. On devrait admettre que le G radiochimique du cyclohexane est plus faible dans le flux complexe de la pile (dont l'énergie se répartit en 73 % pour les $\gamma$, 26 % pour les neutrons rapides, 1 % pour les neutrons thermiques), que pour les rayons $\gamma$ du cobalt 60 et les électrons accélérés. Ceci est en opposition avec les résultats de Schuler et Allen (5) qui ont trouvé constant le G de radiolyse en hydrogène du cyclohexane, sous l'action de particules de transfert d'énergie linéaire aussi différent que celui des électrons de 2 MeV et des $\alpha$ ou des deutérons accélérés au cyclotron. Il est plus vraisemblable de supposer que les gaz de radiolyse du cyclohexane sont mal collectés dans notre dispositif de mesure, que nous nous préoccupons de perfectionner en installant une agitation énergique de l'hydrocarbure dans son récipient d'irradiation.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) Harmer, *Nucleonics*, 17, n° 10, 1959, p. 72.
(2) Weiss, Allen et Swartz, *Proceedings of the International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, 14, p. 179.
(3) Hart et Walsh, *Radiation Research*, 1, 1954, p. 342.
(4) Whittaker, *Nature*, 180, 1957, p. 1302.
(5) Schuler et Allen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 507.
(6) Gventner, Hardwich et Nejak, *J. Chem. Phys.*, 30, 1959, p. 601.
(7) I. Draganic, *J. Chim. Phys.*, 56, 1959, p. 9.

(*Département de Radiochimie de l'Institut Français du Pétrole, Centre d'Études Nucléaires de Grenoble.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude, par résonance magnétique nucléaire, de solutions organiques d'acide nitrique.* Note (*) de M. **Gérard Mavel**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous avons étudié la résonance magnétique du proton (R. M. N.) de l'acide nitrique dissous dans des solvants organiques dans lesquels l'ionisation est négligeable et avec lesquels il n'y a pas de réaction chimique. On observe donc seulement la désassociation de l'acide nitrique et, éventuellement, sa complexation dans : chloroforme, chlorure de méthylène, nitrométhane, acide acétique, dioxanne.

1. Les solutions acide nitrique + eau (ou corps minéraux : nitrates, acides, etc.) ont été assez largement étudiées, par des méthodes « classiques » ([1]) ou par R.M.N. ([2]); les solutions dans des corps organiques (*lorsqu'il n'y a pas réaction*) l'ont été beaucoup moins. Dalmon ([3]) a fait la revue des travaux antérieurs à 1942. Dans de tels mélanges, l'acide nitrique, pratiquement pas ionisé, et dont on sait ([4]) qu'il est *associé à l'état pur*, voit son association détruite ($CCl_4$, $CHCl_3$, $CH_2Cl_2$) et éventuellement remplacée par la complexation avec le solvant : éther, dioxanne, acide acétique. Pour ce dernier corps, seul, on note de très nombreux travaux dont certains passés en revue en 1952 ([5]).

L'auto-association de l'acide nitrique pur ([4]) a été étudiée également par les tensions superficielles ([6]) : le degré de polymérisation est de l'ordre de 2. La structure a été assimilée à celle de l'eau ([7]).

2. Notre travail de R.M.N. a été effectué à 25 MHz (Trüb-Taüber; échantillon sphérique tournant, bandes latérales; $25^{o} \pm 1$); l'acide nitrique à 100 % était préparé selon une méthode déjà décrite ([3]); il était conservé (ainsi que tous les mélanges avant utilisation) dans la neige carbonique; les solvants étaient distillés spécialement, sauf le dioxanne (produit Eastman Grade neuf, utilisé tel quel). Seuls les échantillons contenant du dioxanne (dont la molarité a été limitée à 40 %, en acide nitrique) émettaient quelques vapeurs nitreuses, à la mise en contact des constituants, ils restaient ensuite limpides même après leur utilisation, comme tous les autres mélanges.

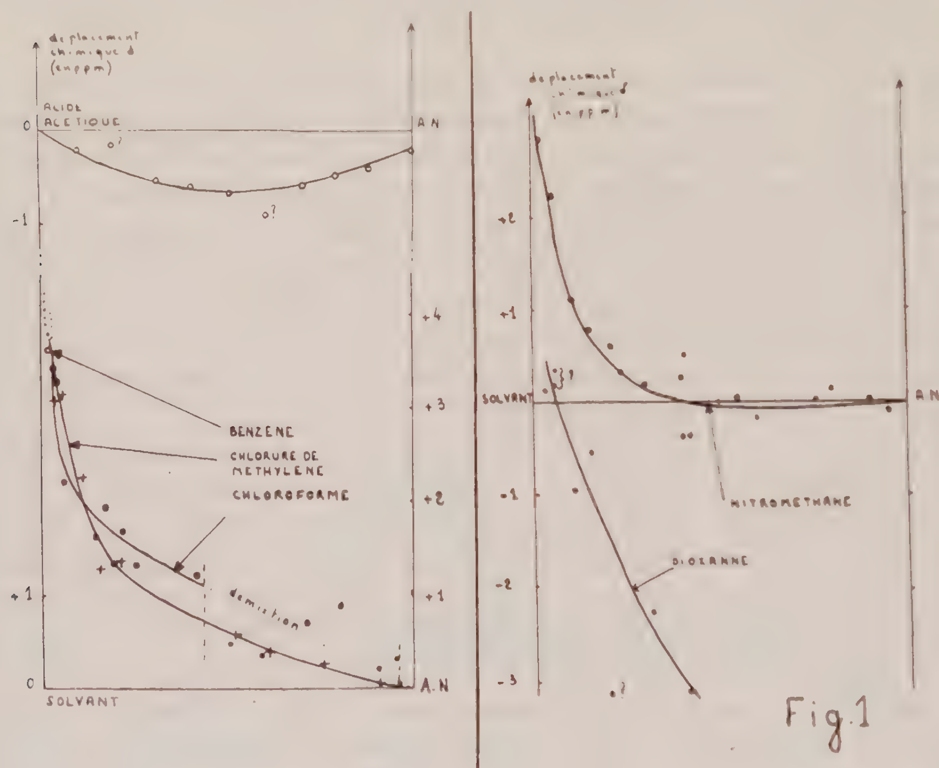
3. Les *déplacements chimiques* $\delta$ en $10^{-6}$ sont donnés en fonction de la fraction molaire d'acide nitrique (*fig.* 1). Des solutions d'acide nitrique saturées dans $CCl_4$ [solubilité : 2 % à 18° ([3])] et le cyclohexane, n'ont pas permis d'observer la raie de l'acide nitrique qui apparaît, par contre, dans une solution benzénique à 2 % (*fig.* 1).

Nous avons mesuré, avec repère externe, la distance cyclohexane-acide nitrique, notre résultat concorde avec celui d'autres auteurs ([2]) *d*, soit : $262 \pm 2$ Hz à 25 MHz ($10{,}48 \pm 0{,}08 . 10^{-6}$).

Dans certains cas; on constate une dispersion assez notable des résultats, bien supérieure aux erreurs de mesure. La présence de traces d'eau lors des manipulations peut en être cause. Par contre, pour les solutions dans le

chloroforme de fraction molaire 0,45-0,96 (en acide nitrique), il faut considérer la *non miscibilité* des deux corps qui, d'après certains auteurs, n'apparaît que très lentement [8]. Nous avons déjà noté que pour le dioxanne la légère réactivité des mélanges rend les concentrations assez imprécises.

On observe un léger déplacement du repère interne choisi, lorsqu'on tend vers l'acide nitrique pur, on a ainsi (le signe + notant un déplacement vers les champs élevés, et en $10^{-6}$) : $CH_3$ (nitrométhane), — 1; $CH_3$ (acide




acétique), — 0,25; CH (chloroforme), + 0,25; $CH_2$ (chlorure de méthylène), + 0,16. Les courbes de la figure 1 ont été corrigées de ces déplacements. Le sens du déplacement pour le chloroforme et le chlorure de méthylène s'explique par l'autoassociation de ces corps : pour le chloroforme [9] + 0,20. On constate dans ces deux corps, la désassociation [10] de l'acide nitrique [les déplacements résiduels très faibles du CH ou du $CH_2$ peuvent être dus à un simple effet de solution, on a une complexation peu importante $H—O—N\genfrac{}{}{0pt}{}{O\leftarrow}{O\leftarrow}$ cette dernière est d'ailleurs peu probable, elle devrait être moins nette pour le chloroforme, corps plus acide que le chlorure de méthylène [11]]. La *complexation*, dans le nitrométhane, est sensible; elle devient bien plus forte dans le dioxanne, conformément à des résultats antérieurs [3].

En admettant que les solutions diluées en acide nitrique contiennent seulement dimères et monomères, nous pouvons évaluer, dans $CHCl_3$ et $CH_2Cl_2$, la constante de désassociation $K_2$ [10], exprimée en fractions molaires :

$$K_2 = \frac{[A.\,N.]^2}{[(A.\,N.)_2]} \sim 0,1.$$

Pour l'acide acétique, il y a *triple échange* [10] : la courbe pourrait se décomposer en utilisant la désassociation de l'acide nitrique et de l'acide acétique; cette dernière n'étant pas connue pour le mode de désassociation rencontré ici [12], en première approximation, nous négligerons ces deux corrections, pour évaluer l'ordre de grandeur de la constante de complexation : $K_c \sim 1$; cette valeur se présente en accord semi-quantitatif avec celle ($K_c = 7$) qu'on tire de mesures de tension de vapeur des *solutions riches en acide nitrique* [5] *a*.

(*) Séance du 16 mai 1960.
(1) Par exemple : J. Chedin, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 109.
(2) *a*. H. S. Gutowsky et A. Saika, *J. Chem. Phys.*, 21, 1953, p. 1688;
*b*. Y. Masuda et T. Kanda, *J. Phys. Soc. Japan*, 9, 1954, p. 82;
*c*. G. C. Hood, O. Redlich et C. A. Reilly, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 2067;
*d*. J. A. Happe et A. G. Whittaker, *ibid.*, 30, 1959, p. 417.
(3) R. Dalmon, *Mem. Serv. Chim. État*, 30, 1943, p. 141.
(4) R. Dalmon et R. Freymann, *Comptes rendus*, 211, 1940, p. 472.
(5) *a*. J. Chedin, S. Feneant et R. Vandoni, *Mém. Serv. Chim. État*, 34, 1948, p. 289;
*b*. S. Feneant-Eymard, *Mém. Serv. Chim. État*, 37, 1952, p. 297.
(6) T. Taketa, *J. Sc. Hiroshima Univ.*, 15, 1953, p. 151.
(7) E. Bauer et M. Magat, *Mém. Serv. Chim. État*, 31, 1944, p. 171 et *Cah. Phys.*, nº 5, 1941, p. 1.
(8) C. Paquot et R. Perron, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1957, p. 529.
(9) G. Korinek et W. G. Schneider, *Can. J. Chem.*, 35, 1957, p. 1157.
(10) G. Mavel, *J. Phys. Rad.*, 21, 1960, p. 37.
(11) J. Hine, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1949, p. 2438.
(12) G. Mavel et M. Martin, *J. Chim. Phys.* (sous presse).

*(Laboratoire de Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris.)*

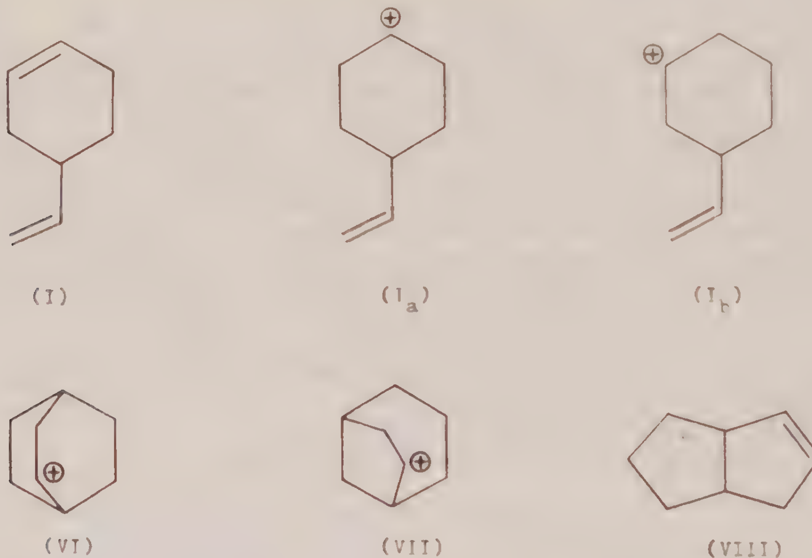
CATALYSE ORGANIQUE. — *Conversion du vinyl-4 cyclohexène-1 sur un catalyseur silicophosphorique.* Note (*) de MM. **Jean-Eugène Germain** et **Michel Blanchard**, transmise par M. Paul Pascal.

Le vinyl-4 cyclohexène-1 traité à 250° en phase vapeur par le catalyseur silicophosphorique subit des réactions de polymérisation, transfert d'hydrogène, et cycloisomérisation. On a identifié le bicyclo-(330) octène-2 dans le mélange.

Le vinyl-4 cyclohexène-1 (I) est obtenu par dimérisation thermique du butadiène à 200° en autoclave, selon ([3]). Une amélioration de la technique nous a permis d'atteindre un rendement de 70 %.

Constantes : É 128°; $n_D^{20}$ 1,4640.

(I) est injecté dans un four tubulaire contenant 34 g de catalyseur silicophosphorique granulé ([1]), à la vitesse de 23 cm³/h, sous la pression ordinaire, et à la température de 250°.




On n'observe aucun dégagement gazeux, ce qui indique l'absence de craquage. Le liquide condensé est séparé par distillation en une fraction légère (II) : É 126-131°; $n_D^{20}$ 1,4695 et un résidu de polymères (50 % en masse).

On repasse le mélange (II) dans le four selon la même procédure. Il se fait encore 50 % de polymères, et une fraction légère (III) : É 126-135°; $n_D^{20}$ 1,4650.

Cette fraction, d'après la distillation, ne doit renfermer que des hydrocarbures en $C_8$. On l'analyse par chromatographie en phase vapeur sur une colonne dont la phase stationnaire est une solution de nitrate d'argent dans le diéthylèneglycol. Par comparaison avec des étalons authentiques,

on identifie :

| | | |
|---|---|---|
| Vinyl-4 cyclohexène-1 (I) | 23 | % |
| Éthylbenzène | 21,5 | » |
| Méthyl-*x*-éthyl-*y*-cyclopentènes | 20 | » |
| Éthyl-*x*-cyclohexène | 15 | » |
| Bicyclo-(330) octène-2 (VIII) | 18 | » |
| Bicyclo-(222) octène-2 | 2,5 | » |
| | 100,0 | |

Pour compléter l'identification des constituants, on a hydrogéné à froid sur platine d'Adams le mélange (III) dans des conditions où les carbures benzéniques ne sont pas réduits, puis séparé par percolation sur gel de silice l'éthylbenzène présent.

Le mélange (IV), $n_D^{20}$ 1,4320, ne contient plus que des cyclanes; par chromatographie en phase vapeur sur une colonne dont la phase stationnaire est le phtalate de nonyle, on détecte cinq pics qu'on identifie ainsi :

Éthylcyclohexane;

Méthyl-*x*-éthyl-*y*-cyclopentanes (deux pics);

Bicyclo-(330) octane;

Bicyclo-(222) octane.

Ces corps dérivent bien de ceux du mélange (III) par hydrogénation des doubles liaisons oléfiniques.

Nous avons démontré l'existence de l'éthylcyclohexane et des méthyléthylcyclopentanes par les méthodes d'aromatisation sélective sur catalyseurs au platine développées dans notre Laboratoire [2].

En premier lieu, le mélange (IV) est traité à 310° en phase vapeur sous la pression ordinaire par un catalyseur platine-alumine très peu isomérisant. L'éthylcyclohexane doit être seul converti en éthylbenzène.

Après percolation du mélange sortant sur gel de silice, le mélange (V) ne présente plus à la chromatographie en phase vapeur de pic de l'éthylcyclohexane.

En deuxième lieu, ce mélange (V) est traité à 300° en phase vapeur sous la pression ordinaire par un catalyseur platine-silice-alumine très isomérisant. Il a été montré que ce catalyseur aromatise dans ces conditions les alkylcyclopentanes [2], mais pas les bicycliques.

On note effectivement dans les chromatogrammes la disparition progressive des pics que nous avions attribués aux méthyléthylcyclopentanes, tandis qu'apparaissent les pics des xylènes.

On pouvait craindre ici une hydrogénolyse des cycles pentaniques; en fait, l'hydrogénolyse est très faible et se traduit par l'apparition, en tête des chromatogrammes, de quelques petits pics d'aliphatiques.

Plusieurs passages sur le catalyseur sont nécessaires, car la conversion des cyclopentaniques n'est pas totale, et le catalyseur se désactive assez rapidement.

*Interprétation.* — L'analyse des produits de la conversion du vinylcyclohexène (I) sur le catalyseur silicophosphorique montre qu'il a réagi dans la proportion de 94 %.

*a.* La réaction de polymérisation est de loin la plus importante (75 %).

*b.* La réaction de transfert d'hydrogène, qui s'écrit globalement :



$$2\,C_8H_{12} \rightarrow C_8H_{10} + C_8H_{14}$$

explique la formation d'éthylbenzène et d'éthylcyclohexène. Les méthyléthylcyclopentènes sont les produits d'isomérisation de l'éthylcyclohexène.

D'après l'équation de réaction, on devrait donc avoir des quantités équimolaires d'éthylbenzène et de cyclooléfines $C_8H_{14}$. En fait, on a un excès d'oléfines (35 %) par rapport à l'aromatique (21,5 %), ce qui peut s'expliquer par un transfert partiel sur les polymères.

Les produits de transfert forment au total 14 % des hydrocarbures obtenus.

*c.* La cycloisomérisation du vinyl-4 cyclohexène-1 en oléfines bicycliques compte pour une faible part dans la conversion totale (5 %), mais c'est une réaction remarquable.

L'addition du proton provenant du catalyseur sur la double liaison cyclique de (I) conduit aux ions carbonium ($I_a$) et ($I_b$). La cyclisation de ces ions doit se produire lorsque l'extrémité terminale du groupe vinyle arrive à proximité du carbone chargé. Elle donne les ions bicycliques (VI) ou (VII), dérivés respectivement des bicyclo-(222) octane et bicyclo-(321) octane.

Une étude antérieure de ces systèmes bicycliques [1] nous a montré que, dans les conditions de nos expériences, la formation de bicyclo-(330) octène-2 est le terme final le plus stable (VIII).

Il n'a été signalé jusqu'ici, à notre connaissance, qu'un seul autre cas semblable : la cycloisomérisation du limonène sur le catalyseur silicophosphorique [3], à 200° sous la pression ordinaire. Dans ce cas, la polymérisation reste la réaction principale (63 %), le transfert d'hydrogène (26 %) et la cycloisomérisation (11 %) restant dans le rapport (voisin de 2) que nous avons trouvé ici pour (I).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) GERMAIN et BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, p. 1000.
(2) MAUREL, *Thèse*, Lille, 1959.
(3) IPATIEFF, GERMAIN, THOMPSON et PINES, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 272.
(4) GERMAIN et BLANCHARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1960, p. 473.
(5) LEBEDEFF et SKAWRONSKAYA, *Chem. Zentral.*, 1, 1912, p. 1440.

(*Service de Chimie générale et organique, Faculté des Sciences, Lille.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Observations au microscope électronique des modifications de structure se produisant au cours du recuit d'aluminium faiblement écroui.* Note (*) de MM. **Christian Messager** et **Omourtague Dimitrov**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'examen au microscope électronique en transmission de feuilles métalliques minces, suivant la technique de P. B. Hirsch, nous a déjà permis l'étude des modifications structurales intervenant au cours du recuit de l'aluminium fortement écroui ([1]). Il était intéressant d'appliquer cette technique à des échantillons d'aluminium faiblement écrouis, de façon à préciser la nature des phénomènes prenant naissance pour des taux d'écrouissage très voisins de l'écrouissage critique.

Les échantillons polycristallins d'aluminium raffiné dont la teneur globale en impuretés est de $80.10^{-6}$ sont légèrement écrouis par traction et recuits à diverses températures; ils sont ensuite soumis à l'amincissement électrolytique qui permet leur observation directe dans le microscope électronique.

L'examen d'un échantillon allongé de 5 % révèle l'existence de dislocations à l'intérieur des grains constituant la structure avant écrouissage. La densité de dislocations est plus forte au voisinage des joints qu'à l'intérieur des grains et il est possible de distinguer le long de certains joints des blocs analogues à ceux déjà observés dans l'aluminium fortement écroui ([1]). Ces blocs sont en nombre restreint et leurs dimensions voisines de 3 à 4 $\mu$. La figure 1 montre l'existence de ces domaines à la jonction de trois cristaux. Après un recuit de 2 h à 200° C, on constate un perfectionnement des blocs formés par l'écrouissage et une diminution du nombre de dislocations présentes à l'intérieur des grains. Cette évolution se poursuit jusqu'au voisinage de la température de recristallisation. A cette température la matrice contient encore d'assez nombreuses dislocations mais la taille des blocs augmente rapidement. La croissance de ces blocs exempts de dislocations constitue la recristallisation : la figure 2 montre un de ces germes en développement après recuit de 2 h à 325° C. La germination s'est produite au voisinage d'un joint de grain dans la région qui contenait des blocs formés par écrouissage.

L'examen d'échantillons allongés de 1 % révèle la présence de dislocations dans l'état écroui, sans formation des blocs caractéristiques des écrouissages élevés (*fig.* 3). Nous avons effectué une série de recuits à des températures croissantes sur ces échantillons allongés par traction de 1 % : la densité de dislocations est d'autant plus faible que la température de recuit est plus élevée. Après chauffage de 2 h à 500° C, les dislocations ont diminué en nombre, mais leur répartition ne semble pas avoir changé de façon sensible par rapport à l'état écroui. Par contre, après un recuit de 24 h

à 610° C, les seules dislocations observables sont rassemblées en parois limitant des zones exemptes de défauts : les cristaux sont polygonisés. La figure 4 montre la répartition des dislocations à l'intérieur d'une paroi de polygonisation; cette paroi est très faiblement inclinée sur le plan de l'éprouvette.

*En conclusion*, nous montrons que la recristallisation, après écrouissage faible de l'ordre de quelques pour-cent, est liée à la fragmentation des grains en blocs de l'ordre du micron par l'écrouissage. Les blocs ainsi formés sont susceptibles de se débarrasser des dislocations qu'ils contiennent et de se développer aux dépens de la matrice écrouie pour former de nouveaux grains. Pour des écrouissages plus faibles encore de l'ordre du pour-cent il n'y a plus formation de blocs; la recristallisation n'a pas lieu quelle que soit la température du traitement thermique. Dans ces conditions, les dislocations ne peuvent pas s'éliminer complètement par recuit; elles se groupent alors à température plus élevée pour donner naissance à l'état polygonisé. Nous avons observé la formation des parois qui délimitent cette sous-structure.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) C. Messager et O. Dimitrov, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1658.

(*Laboratoire de Vitry du C. N. R. S*).



Fig. 1.

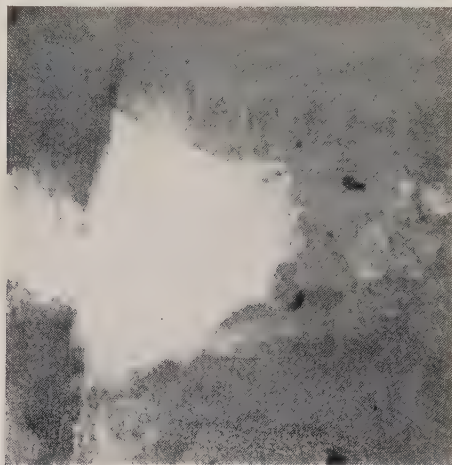


Fig. 2.

Fig. 1. — Aluminium écroui par traction de 5 % (G × 15 000).
Fig. 2. — Aluminium écroui par traction de 5 %
recuit 2 h à 325° C (G × 2 500).

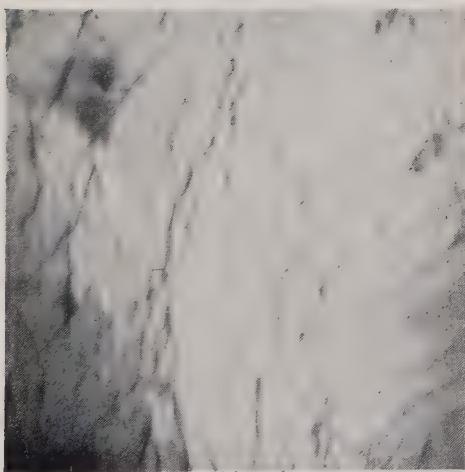


Fig. 3.

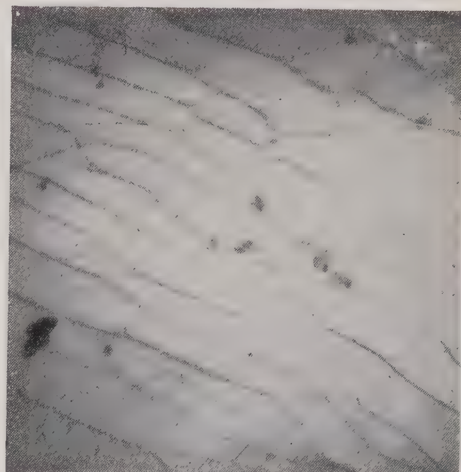


Fig. 4.

Fig. 3. — Aluminium écroui par traction de 1 % (G × 20 000).
Fig. 4. — Aluminium écroui par traction de 1 % recuit 24 h à 610° C.
Détail d'une paroi de polygonisation (G × 20 000).

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la température de trempe et de la pureté sur l'adoucissement transitoire de l'aluminium.* Note (*) de MM. **Pierre Gobin** et **Jean Montuelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons déjà signalé l'existence d'une anomalie de dureté au cours du vieillissement des aluminiums purs trempés. On observe quelque temps après la trempe une chute brutale et brève de la dureté, que nous avons appelée adoucissement transitoire ([1]). Nous avons attribué l'apparition de cette anomalie à la condensation des lacunes aux dislocations qui se trouvent ainsi libérées.

Nous avons étudié l'influence de la température de trempe et de la pureté du métal sur ce phénomène. Les résultats que nous avions donnés dans la Note précédente ([1]) étaient relatifs à une température de trempe de 550° C. Il nous a paru intéressant de faire varier systématiquement la température de trempe. En effet, la concentration en lacunes en équilibre thermique variant exponentiellement avec la température, on pouvait penser que, pour un aluminium de pureté donnée, ce facteur modifierait le temps au bout duquel se produit l'adoucissement transitoire (ou temps d'incubation).

La courbe de la figure 1 présente les résultats obtenus pour un aluminium 99,99 %. Nous avons porté le logarithme du temps d'incubation, exprimé en minutes, en fonction de l'inverse des températures absolues à partir desquelles on effectue la trempe. La courbe se compose de deux branches distinctes : d'une part, une droite pour les températures de trempe moyennes et d'autre part, une portion à allure parabolique pour les températures élevées. Ces branches sont séparées par un intervalle de quelques dizaines de degrés où nous n'avons pas pu observer l'adoucissement par suite, vraisemblablement, de sa rapidité.

Il faut noter un fait important : au-dessous de 410° C, le temps d'incubation décroît lorsque la température de trempe croît, alors qu'au-dessus de 450° C, la variation se produit en sens contraire. Dans la suite nous appellerons « domaine critique de températures » la zone de température où le temps d'incubation passe par sa valeur minimale.

L'aspect de cette courbe nous amène à penser qu'il doit exister deux mécanismes distincts d'élimination des lacunes au cours du vieillissement à l'ambiante de l'aluminium pur trempé. Aux températures de trempe peu élevées, l'élimination des lacunes serait uniquement réglée par leur vitesse d'arrivée sur les dislocations : dans ces conditions l'adoucissement transitoire, qui apparaît dès que la concentration en lacunes autour des dislocations atteint un seuil critique, se produira d'autant plus rapidement que la température de trempe est plus élevée. On peut en effet admettre que le temps nécessaire à l'obtention de cette concentration critique est

inversement proportionnel à la concentration en lacunes simples en sursaturation. Nous pensons qu'aux températures élevées, une partie des lacunes se rassemblent en amas plans; la proportion de défauts ponctuels s'éliminant ainsi augmente avec la température de trempe. Il s'ensuit que la concentration en lacunes simples est fortement diminuée et que le temps d'incubation augmente. Sur la courbe 1, il apparaît que les temps d'incubation de l'adoucissement transitoire sont identiques pour les températures de trempe de 370 et 550° C par exemple. Dans ces conditions, une trempe depuis 370° C introduirait autant de lacunes que n'en laisserait un refroidissement depuis 550° C une fois les amas plans formés. La formation de

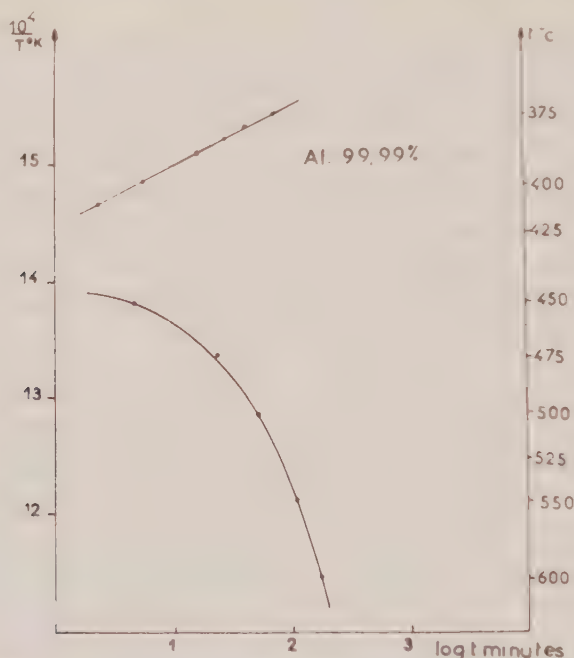



Fig. 1. — Variation du temps d'incubation en fonction de la température de trempe pour l'aluminium 99,99 %.

ces amas plans a pu être observée par microscopie électronique en transmission sur de l'aluminium trempé depuis des températures supérieures à 600° C ([2]).

D'autre part, nous avons étudié le rôle de la pureté de l'aluminium sur le phénomène d'adoucissement transitoire. Nous avons constaté, en premier lieu, que la durée du minimum de dureté diminue quand la pureté croît. Pour toutes les puretés étudiées (de 99,9 % à l'aluminium 99,999 % purifié par zone fondue), la courbe du temps d'incubation en fonction de la température de trempe se compose toujours de deux branches, mais lorsque la pureté augmente on observe un relèvement du domaine critique de températures; ainsi de 400-430° C environ, pour l'aluminium 99,90 % il passe à 560-580° C pour un aluminium 99,997 %; pour un aluminium de zone fondue, ce domaine se trouve reporté au-dessus de 600° C.

Notons enfin que les résultats sont très sensibles à la loi de refroidissement au cours de la trempe. Nous avons dû par conséquent utiliser un dispositif automatique permettant des trempes parfaitement reproductibles.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) P. Gobin et J. Montuelle, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2772.

(2) P. B. Hirsch, J. Silcox, R. E. Smallmann et K. H. Westmacott, *Phil. Mag.*, 3, 1958, p. 897.

(*Laboratoire de Vitry C.N.R.S. et Ecole Centrale Lyonnaise*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Produits de substitution entre le nickel carbonyle et les phosphines et phosphites alkyliques. Détermination de la constante de force de la liaison nickel-phosphore.* Note (*) de M. **Michaël Bigorgne**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude, par spectrographie, des réactions entre le nickel carbonyle et des substituants (ligands) à atome de phosphore (III) a permis de mettre en évidence et d'isoler des composés substitués de formule $Ni(CO)_n L_{4-n}$, où L est le substituant (ligand), ainsi que de confirmer une nouvelle valeur pour la fréquence de vibration symétrique C — O de $Ni(CO)_4$. La constante de force de la liaison Ni-P de la molécule $Ni[P(OMe)_3]_4$ a été calculée.

L'isolement du composé $Ni(CO)_2[PBu_3]_2$ par Reppe (1) et celui des composés $Ni(CO)[P(OEt)_3]_3$ par Malatesta et Sacco (2) et $Ni(CO)_3[P(OEt)_3]$ et $Ni(CO)_2[P(OEt)_3]_2$ par Meriwether (3) ont montré qu'il est possible de substituer plusieurs groupements CO du nickel carbonyle $Ni(CO)_4$ par des phosphines et des phosphites alkyliques.

Nous avons cherché à déterminer si des substitutions plus poussées étaient possibles en faisant varier les conditions de réaction.

Les réactifs $Ni(CO)_4$ et $PR_3$ ou $P(OR)_3$, ces derniers en excès par rapport au nickel carbonyle, sont mélangés à l'état liquide et maintenus aux diverses températures auxquelles un dégagement d'oxyde de carbone se produit.

Si la température est fixée à 0°, on observe un dégagement de CO correspondant à une mole de CO par mole de $Ni(CO)_4$. Il faut ensuite élever la température à 30° pour que le dégagement reprenne : il correspond au total à 2 moles de CO par mole de $Ni(CO)_4$.

Il a été possible d'obtenir le remplacement d'une troisième mole de CO, à 60°, par la phosphine $PMe_3$, mais non par $PEt_3$; pour les phosphites $P(OR)_3$, R variant de Me à *n*-Bu, l'obtention du troisième stade de substitution est facile à 80°.

Le quatrième stade a été obtenu seulement avec $P(OMe)_3$ et $P(OEt)_3$ à 150°.

Ces réactions de substitution ont été suivies également par observation des spectres infrarouges des solutions. Les produits correspondants ont été isolés par cristallisation à froid dans le pentane. Leurs points de fusion sont très bas, sauf ceux de $Ni(CO)[P(OR)_3]_3$ et de $Ni[P(OR)_3]_4$, ces derniers étant des solides blancs sublimables à 100° sous une pression de $10^{-3}$ mm Hg et décomposables au-dessus de 200°.

Les spectres Raman et infrarouge de ces composés, en solution dans le cétane, dont la région de fréquence 2 000 $cm^{-1}$ est présentée sous forme condensée dans la figure 1, appellent plusieurs remarques :

1. Toutes les bandes ont été observées en Raman et en infrarouge aux mêmes positions; les fréquences les plus élevées, de faible intensité, sont polarisées en Raman : elles correspondent aux vibations C—O symétriques.

2. Le tracé des lignes qui joignent les points représentatifs des fréquences des vibrations, soit symétriques, soit antisymétriques pour les substitués d'un même substituant (ligand), converge par extrapolation, d'une part, sur la fréquence de la vibration antisymétrique C—O de $Ni(CO)_4$ en solution dans le cétane, 2 043 ± 1 $cm^{-1}$, d'autre part, sur la fréquence 2 124 $cm^{-1}$ pour les vibrations symétriques. Cette fréquence doit donc être celle de la vibration symétrique C—O de $Ni(CO)_4$.

Or le spectre Raman de $Ni(CO)_4$ liquide présente une bande fortement polarisée à 2 127 ± 0,5 $cm^{-1}$, généralement attribuée à une combinaison ([4]), ([5]). Cependant Jones ([6]), par observation du spectre de vibration infrarouge de $Ni(CO)_4$ gazeux dans la région 4 000 $cm^{-1}$ a proposé

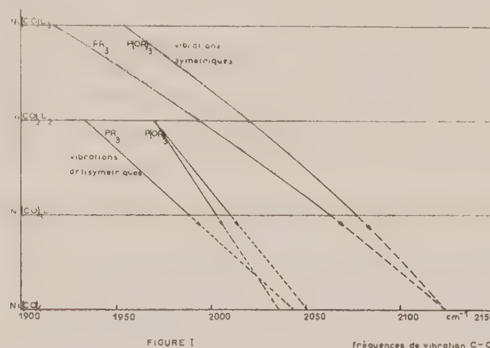



Fig. 1.

d'attribuer la bande Raman 2 127 $cm^{-1}$ à la vibration symétrique C—O. Cette proposition trouve donc ici sa confirmation.

3. Les dérivés monosubstitués $Ni(CO)_3[PR_3]$ présentent une seule bande de vibration antisymétrique, tandis que les dérivés $Ni(CO)_3[P(OR)_3]$, dans les mêmes conditions, en présentent deux très rapprochées : 2 010 ± 1 $cm^{-1}$ et 2 003 ± 1 $cm^{-1}$ pour $Ni(CO)_3[P(OMe)_3]$. Cette observation n'a pas encore reçu d'explication satisfaisante.

Il est possible de déterminer le nombre de fréquences C—O observables en Raman et en infrarouge pour les divers substitués d'après leurs types de symétrie (T, tétraédrique; PC, plan carré) :

| Molécule. | Symétrie. | Groupe de symétrie. | Nombre de vibrations C—O. | Actives en | Observé (R—IR). |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ni(CO)_3L$ .. | T | $\mathcal{C}_{3v}$ | 2 | R—IR | 2 ou 3 |
| | PC | $\mathcal{C}_{2v}$ | 3 | R—IR | |
| $Ni(CO)_2L_2$ .. | T | $\mathcal{C}_{2v}$ | 2 | R—IR | 2 |
| | PC cis | $\mathcal{C}_{2v}$ | 2 | R—IR | |
| | PC trans | $\mathcal{D}_{2h}$ | 1 | R | |
| | | | 1 | IR | |
| $Ni(CO)L_3$ .. | T | $\mathcal{C}_{3v}$ | 1 | R—IR | 1 |
| | PC | $\mathcal{C}_{2v}$ | 1 | R—IR | |

De ce tableau, il résulte qu'on ne peut déduire la symétrie des molécules substituées de leurs spectres de vibration, d'autant plus qu'il est peu

probable que $Ni(CO)_3[P(OR)_3]$ possède une symétrie plan carré. De même le dérivé $Ni[P(OR)_3]_4$ doit présenter, qu'il soit tétraédrique ou plan carré, trois bandes Raman fortement polarisées dans le domaine 0-900 $cm^{-1}$.

L'examen des fréquences de vibration de ce composé tétrasubstitué a permis de calculer la constante de force de sa liaison nickel-phosphore, la symétrie la plus probable de la molécule étant celle d'un tétraèdre régulier.

Les trois bandes Raman fortement polarisées sont (*fig.* 2) :

| | | |
|---|---|---|
| $\nu_1(s)$ (extension Ni—P) | = 178 $cm^{-1}$ | |
| $\nu_2(\alpha)$ (déformation MeO—P—OMe) | = 538 » | [509 $cm^{-1}$ pour $P(OMe)_3$] |
| $\nu_3(t)$ (extension P—O) | = 797 » | [757 $cm^{-1}$ »] |

La matrice $F^{A_1}$ utilisée dans le calcul de la constante de force a été choisie sous sa forme la plus simple, en négligeant les interactions entre *s* et *t*, puisque seules trois fréquences sont connues; elle fournit la valeur



Fig. 2.

de la constante de force de la liaison nickel-phosphore dans ce composé : 2,8 md/Å.

Ainsi la liaison nickel-phosphore dans le complexe $Ni[P(OR)_3]_4$ possède une constante de force très voisine de celle qu'elle a dans la molécule $Ni[PF_3]_4$ (7) (2,71 md/Å par le même procédé de calcul), mais un peu supérieure à celle de la liaison nickel-carbone dans la molécule $Ni(CO)_4$ (2,5 md/Å, en négligeant aussi les interactions). Ces valeurs des constantes de force des liaisons Ni-C et Ni-P suggèrent que leur caractère de double liaison est assez faible.

(*) Séance du 25 avril 1960.

(1) REPPE et SWECKENDIEK, *Ann.*, 560, 1948, p. 1.
(2) MALATESTA et SACCO, *Atti Accad. nazion. Lincei*, 12, 1952, p. 101; *Ann. Chim.*, 44, 1954, p. 134.
(3) MERIWETHER et FIENE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4200.
(4) CRAWFORD et CROSS, *J. Chem. Phys.*, 6, 1938, p. 525.
(5) CRAWFORD et HORWITZ, *J. Chem. Phys.*, 16, 1948, p. 147.
(6) JONES, *J. Chem. Phys.*, 28, 1958, p. 1215.
(7) WOODWARD, *Nature*, 181, 1958, p. 831.

(*Laboratoire de Chimie minérale, E.N.S.C.P.,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des ε-dicétones par réduction des vinylcétones.* Note (*) de M. **Jean Kossanyi**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les vinylcétones donnent uniquement les ε-dicétones correspondantes par réduction duplicative, aussi bien par le zinc que par le magnésium. L'influence de l'encombrement du radical voisin de la fonction cétone est prépondérante dans la réduction.

Dans l'étude des réductions de vinylcétones R—CO—CH=$CH_2$, il a été montré que pour le terme le plus bas $CH_3$—CO—CH=$CH_2$, l'obtention d'ε-dicétone est prépondérante lorsque la réduction se fait à potentiel élevé (Mg ou Na), alors qu'un potentiel plus bas (Zn) fournit essentiellement l'αα'-divinyl αα'-diméthylglycol [1]. Nous avons, par la suite, montré en collaboration que dans le cas de la propylvinylcétone, le produit principal de duplication est, quel que soit le potentiel de réduction l'ε-dicétone correspondante, soit la dodécanedione-4.9 [2].

En augmentant l'encombrement du radical alcoyle R de la vinylcétone R CO—CH=$CH_2$, en passant à l'isopropylvinylcétone préparée en nous inspirant de la méthode de G. Martin [3], le produit de duplication obtenu, en faible quantité (environ 20 %), est l'ε-dicétone si la réduction est faite à potentiel élevé, soit la diméthyl-2.9 décanedione-3.8 $C_{12}H_{22}O_2$, $É_{10}$ 136-139°; $n_D^{2}$ 1,4443 (calculé %, C 72,68; H 11, 18; trouvé %, C 72,60; H 11,16) oxime $C_{12}H_{24}O_2N_2$, F 136-138° (calculé %, C 63,12; H 10,55; N 12,27; trouvé %, C 62,12; H 10,71; N 11,52). Le produit principal est la méthyl-2 pentanone-3 $C_6H_{12}O$; É 113°; $n_D^{21}$ 1,3974; on donne [4] É 114°,5-115°.

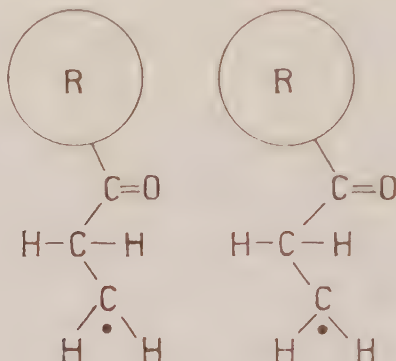
Par le zinc, la réduction de cette cétone vinylique donne essentiellement le produit de réduction simple méthyl-2-pentanone-3.

En augmentant l'encombrement du radical alcoyle R de la vinylcétone R—CO—CH=$CH_2$, et en passant à la tertiobutylvinylcétone préparée suivant J. Colonge [5] et E. E. Blaise [6], le produit obtenu pour un potentiel de réduction peu élevé (Zn) est uniquement la diméthyl-2.2 pentanone-3 caractérisée par É 126-127°; $n_D^{24}$ 1,4043; on donne [7] $É_{729}$ 124°,5; $n_D^{20}$ 1,4049.

Pour un potentiel de réduction plus élevé (Mg), en plus de la diméthyl-2.2 pentanone-3, il se forme, en très faible quantité (environ 6 %) l'ε-dicétone correspondante, soit la tétraméthyl-2.2.9.9 décanedione-3.8, $C_{14}H_{26}O_2$; F 49°,5 (calculé %, C 74,28; H 11,58; trouvé %, C 73,92; H 11,62).

L'introduction, à la place du radical alcoyle R, d'un groupe conjugué avec la fonction carbonyle doit pouvoir faciliter l'obtention, par réduction duplicative, de l'ε-dicétone correspondante. C'est ce que nous avons vérifié avec la phénylvinylcétone préparée suivant la méthode de W. G. Young et J. D. Roberts [8]. Le dibenzoyl-1.4 butane s'obtient, quel que soit le

potentiel de réduction, à l'exclusion de tout autre produit de réduction duplicative. Les rendements varient suivant que la réduction a été faite à un potentiel élevé (22 % avec Mg) ou à un potentiel plus bas (37 % avec Zn). Ils sont améliorés, dans le cas du zinc, en utilisant le zinc en lamelles (Rdt 51 %). Le dibenzoyle — 1.4 butane obtenu $C_{18}H_{18}O_2$ a été caractérisé par F 110° (calculé %, C 81,20; H 6,77; trouvé %, C 81,31; H 6,70). On donne F 112° ([9]). Il se forme également, par réduction simple, de la phényléthylcétone $É_2$ 67-68°; $n_D^{20}$ 1,5267; on donne ([10]) $É_3$ 75°; $n_D^{20}$ 1,5256; F 19-20°.




Il semble bien que le radical R—CO—$CH_2$—$\dot{C}H_2$ produit dans la réduction soit freiné dans sa duplication, si R est volumineux : ceci sans doute par suite de l'éloignement des carbones portant l'électron solitaire dans le film superficiel se formant à la surface du métal réducteur, selon le schéma :

Les atomes d'hydrogène pouvant, alors, facilement atteindre ces électrons et donner la cétone saturée. Avec le noyau phényle l'orientation est plus sélective comme il a, dans un autre cas, été déjà montré ([11]).

(*) Séance du 11 avril 1960.

([1]) J. Wiemann, M. R. Monot et J. Gardan, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1721.
([2]) J. Wiemann, J. Kossanyi, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 649.
([3]) G. Martin, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1933.
([4]) H. Hopff, *Ber. der deutschen Chem. Gesell.*, 64, 1931, p. 2744.
([5]) J. Colonge, *Bull. Soc. Chim. mem.*, 3, 1936, p. 2116.
([6]) E. E. Blaise et M. Maire, *Bull. Soc. Chim.*, 3, 1908, p. 268.
([7]) F. C. Whitmore, C. I. Noll et C. Meunier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 683.
([8]) W. G. Young et J. D. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 649.
([9]) P. Freon et F. Tatibouet, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1231.
([10]) I. Heilbronn et H. M. Bunnbury, *Dictionnary of organic compounds*, IV, p. 241.
([11]) M. H. Durand, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1562.

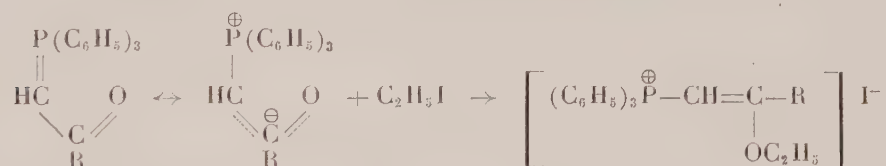
(*Laboratoire de Chimie organique structurale, École Normale Supérieure.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'action d'un acyle-méthylènetriphénylphosphorane sur certains bromures à polarité induite contrariée.* Note (*) de

M. **Michel Siemiatycki** et Mme **Helena Strzelecka**, présentée par M. Marcel Delépine.

Le benzoyl-méthylènetriphénylphosphorane agissant sur quelques bromures dont la polarité négative de l'halogène est contrariée se comporte comme un accepteur de protons. Il en résulte systématiquement le bromure de triphénylphénacyle phosphonium. Dans le cas du bromure de phénacyle, on isole le dibenzoyléthylène trans et le tribenzoylcyclopropane cis. Un mécanisme faisant intervenir les carbènes est proposé.

Au cours d'une étude sur les triphénylacyl-méthylènephosphoranes F. Ramirez et S. Dershowitz [1] constatèrent que l'action de l'iodure d'éthyle sur ces composés conduit à des iodures de phosphonium exclusivement O-éthylés :




Nous étions intéressés par le comportement des bromures dont l'atome de brome a une polarité induite $\delta^+$ et en particulier des cétones $\alpha$-bromées.

Si l'on met en présence le benzoyl-méthylènetriphénylphosphorane et le bromure de phénacyle en quantités stœchiométriques dans un solvant non polaire tel que benzène ou dioxane, on observe la formation d'un précipité incolore et la solution se colore en jaune. Le précipité formé est uniquement le bromure de triphénylphénacyle phosphonium fondant à 282-283° (identifié au produit obtenu par synthèse) et le rendement peut atteindre 95 % du rendement théorique. La solution colorée renferme le dibenzoyléthylène trans fondant à 111-113°, identifié avec un échantillon authentique [2], avec un rendement ne dépassant guère 50 %, ainsi que le tribenzoylcyclopropane cis fondant à 221-222° obtenu avec un rendement de l'ordre de 7 %, identifié par la fusion mélangée et par spectre

infrarouge avec un produit préparé par synthèse [3] :

$$(C_6H_5)_3P{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_5 + C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH_2Br$$

$$\downarrow$$

$$\left[(C_6H_5)_3\overset{+}{P}CH_2{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_5\right]\overset{-}{Br} + \underset{\text{trans}}{C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}C_6H_5} + \text{(cyclopropane tri-}(C_6H_5{-}C{=}O))$$

(entre autres produits).

Notons que le chauffage du solvant accélère la réaction, mais il n'est pas indispensable.

Ce résultat acquis, nous avons passé en revue un certain nombre de bromures et, faisant, pour le moment, abstraction des autres produits des réactions, nous avons pu constater que le phospho-ylène utilisé se comporte systématiquement comme accepteur de protons en donnant avec des vitesses et des rendements variables toujours le même bromure de phosphonium.

Nous pouvons ranger ces bromures par ordre de réactivité décroissante : bromure de *p*-phénylphénacyle, bromure de phénacyle, bromure de *p*-bromophénacyle, α-bromopinacoline, bromure de *p*-nitrobenzyle, bromonitrométhane, phénylbenzoylbromométhane. Les quatre derniers bromures ne réagissent qu'à chaud avec des rendements qui ne dépassent pas 50 %. Par contre, la bromométhyl-phénylsulfone ne semble pas réagir dans les conditions habituelles.

Ces quelques faits nous permettent d'envisager une interprétation tout au moins provisoire du mécanisme de cette réaction :

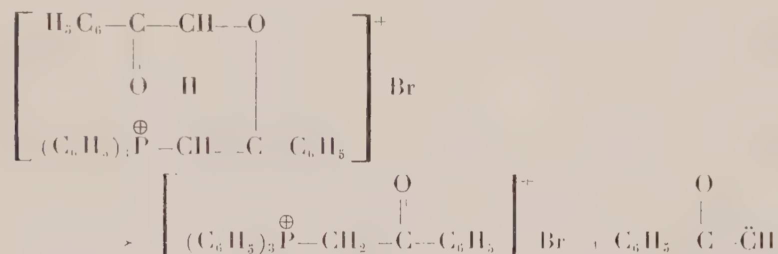
1° La présence dans le mélange réactionnel de tribenzoylcyclopropane s'expliquerait par l'intervention du carbène $C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{C}H$ formé par l'enlèvement du proton et la minéralisation de l'halogène du bromure de phénacyle.

2° Le fait que le tribenzoylcyclopropane trouvé est un isomère cis montre qu'il ne pouvait prendre naissance que par l'action du carbène $C_6H_5{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}\ddot{C}H$ sur le dibenzoyléthylène cis [stéréospécificité de l'action des carbènes [4]] composé indiscutablement absent du mélange réactionnel.

Comme nous n'avons pas pu mettre en évidence le trans tribenzoylcyclopropane, qui d'ailleurs aurait pu provenir aussi bien du trans que du cis dibenzoyléthylène, il faut supposer que le dérivé cis, contrairement au trans, possède des propriétés carbénophiles puissantes; mais son rende-

ment au cours de la réaction serait faible. Nous nous employons actuellement à démontrer ce mécanisme.

3° L'hypothèse qui semble le plus plausible pour éclaircir le mécanisme de formation du carbène serait la suivante : en premier lieu la formation d'oxyde vinylique du type de Ramirez dans lequel l'atome de carbone du méthylène aurait une polarité induite $\delta^-$ par le carbonyle en $\alpha$, ce qui faciliterait le déplacement du proton vers le doublet de l'oxyde vinylique :



Malheureusement, en aucun cas nous n'avons pu mettre en évidence l'éther vinylique intermédiaire.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) F. Ramirez et S. Derschowitz, *J. Org. chem.*, 22, 1957, p. 41.

(2) C. Paal et H. Schultze, *Ber.*, 33, 1900, p. 3796; J. B. Conant et R. E. Lutz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 45, 1923, p. 1304; *Org. Synth.*, 20, 1940, p. 29.

(3) C. Paal et H. Schultze, *Ber. der deutschen Chem. Gesell.*, 36, 1903, p. 2429.

(4) P. S. Skell et A. Y. Garner, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5430; W. von E. Doering et P. La Flamme, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5447; E. Vogel, *Angew. Chem.*, 72, 1960, p. 6.

(*Laboratoire de Chimie organique I, Sorbonne,*
*1, rue Victor-Cousin, Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Méthode de préparation de tétrahydrofurannes α.α'-disubstitués.* Note (*) de M. **Albert Kirrmann** et M^me **Lya Wartski**, présentée par M. Marcel Delépine.

On indique une synthèse générale de chlorures secondaires aliphatiques γ-méthoxylés, à partir du dichloro-1.3 méthoxy-1 propane. Une cyclisation catalytique par Fe $Cl_3$ forme des tétrahydrofurannes disubstitués.

Une réaction formant aisément certains oxacyclanes a été indiquée par Kirrmann et Hamaide ([1]). Elle part de bromures méthoxylés en γ, δ ou ε et provoque la cyclisation avec élimination de bromure de méthyle par distillation en présence de chlorure ferrique agissant comme catalyseur. La généralisation de la méthode supposait une voie d'accès à ces méthoxy-halogénures. C'est un procédé général de préparation de chlorures γ méthoxylés qui fait l'objet de la présente Note. Leur cyclisation en tétrahydrofurannes αα' disubstitués a été réalisée dans les mêmes conditions que pour les bromures du travail initial.

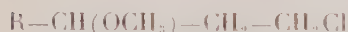
Le point de départ est l'obtention à partir de l'acroléine du dichloro-1.3 méthoxy-1 propane (I) décrit antérieurement par Kirrmann, Goudard et Chahidzadeh ([2]). Son halogène en 1, rendu mobile par le groupe méthoxy, réagit aisément sur un organomagnésien RMgX pour former un chloro-1 méthoxy-3 alcane (II), comme l'avaient déjà montré Dullières ([3]) et Pineau ([4]).

Ce composé permet de préparer un magnésien



qui, par action sur un aldéhyde R'CHO, forme un alcool (III), qu'on peut transformer en chlorure (IV). La cyclisation catalytique donne les hétérocycles (V). Nous avons réalisé ces synthèses en prenant pour R les groupes méthyle, éthyle, propyle. Le groupe R' provient des aldéhydes acétique et benzoïque. Avec ce dernier nous avons obtenu un chlorure (IV c), mais les essais de cyclisation ont échoué.









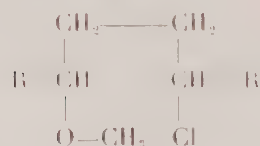


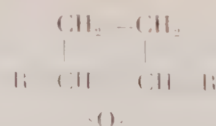
























La chloruration III→IV a été réalisée par le chlorure de thionyle (excès de 100 %) en présence de pyridine (excès de 10 %) et en utilisant le dioxanne comme solvant. On a effectivement obtenu le chlorure attendu. Mais la distillation a révélé la formation spontanée partielle du cycle tétrahydrofurannique. Le chlorure formé ne subit pas la cyclisation sans catalyseur. C'est dans le chlorosulfite intermédiaire


$$R-CH(OCH_3)-CH_2-CH_2-CH(R')-OSOCl$$

que se produit une décomposition avec un départ de l'anion chlorosulfite grâce à « l'assistance » du groupe méthoxy, comme l'a montré Winstein [5] dans le cas des toluène-sulfonates.

Dans la chloruration de (III *b*) par exemple, on a ainsi obtenu 20-25 % de méthyl-2 éthyl-5 tétrahydrofuranne directement et 40-50 % de chlorure (IV), lequel subit la cyclisation avec un rendement de 50 %. Par cette voie nous avons obtenu le phényl-2 méthyl-5 tétrahydrofuranne (V *a*).

On trouvera dans le tableau ci-joint les constantes des produits isolés, dont la composition a toujours été vérifiée par l'analyse.

| | Rdt (%). | É (°C/mm). | *d*. | *n*. | Réf. |
|---|---|---|---|---|---|
| (II *a*)...... | 70 | 123 | $d_{15} = 0{,}967$ | $n_{15} = 0{,}415$ | [3] |
| (II *b*)...... | 70 | 42/16 | $d_{22} = 0{,}964$ | $n_{15} = 1{,}42501$ | [3] |
| (II *c*)...... | 70 | 53-54/15 | $d_{17} = 0{,}9872$ | $n_{17} = 1{,}4625$ | – |
| (III *a*)..... | 60 | 108-110/1 | $d_{16} = 1{,}012$ | $n_{16} = 1{,}5105$ | – |
| (III *b*)..... | 70 | 67/1,5 | $d_{20} = 0{,}9852$ | $n_{20} = 1{,}4320$ | – |
| (III *c*)..... | 70 | 96-100/15 | $d_{16} = 0{,}8926$ | $n_{16} = 1{,}4340$ | – |
| (IV *a*)..... | 40 | 90-92/0,5 | $d_{18} = 1{,}051$ | $n_{18} = 1{,}5155$ | – |
| (IV *b*)..... | 40-50 | 73-75/15 | $d_{19} = 0{,}9355$ | $n_{19} = 1{,}4320$ | – |
| (IV *c*)..... | 30 | 85/15 | $d_{18} = 0{,}9376$ | $n_{18} = 1{,}4375$ | – |
| (V *a*)...... | { 15-25 / 0 } | 44-46/0,4 | $d_{18} = 0{,}9921$ | $n_{18} = 1{,}514$ | [7] |
| (V *b*)...... | { 20-25 / 50 } | 117 | $d_{22,5} = 0{,}8362$ | $n_{22,5} = 1{,}413$ | [8] |
| (V *c*)...... | { 20-25 / 30 } | 90-92/15 | $d_{17} = 0{,}8418$ | $n_{17} = 1{,}422$ | – |

L'absence de référence indique les produits nouveaux.
Le premier nombre du rendement indique la cyclisation du chlorosulfite et le deuxième celle par $FeCl_3$.

Des produits inattendus accompagnent la formation de (III *a*) et de (III *c*). Ce sont les cétones


$$CH_3-CH(OCH_3)-CH_2-CH_2-CO-C_6H_5$$

et


$$C_3H_7-CH(OCH_3)-CH_2-CH_2-CO-CH_3$$

(dinitro-2.4 phénylhydrazones F 130-131 et 80°). Nous interprétons leur formation par une réaction de type Meerwein Pondorf Verley entre l'alcoolate magnésien de (III) et un excès d'acétaldéhyde.

Hamelin [6] avait fait une observation analogue.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) KIRRMANN et HAMAIDE, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 789.
(2) KIRRMANN, GOUDARD et CHAHIDZADEH, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 2, 1935, p. 2143.
(3) DULLIÈRES, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 35, 1924, p. 584.
(4) PINEAU, *J. Rech. C. N. R. S.*, Laboratoire de Bellevue, 1951, p. 292-305.
(5) WINSTEIN, *Tetrahedron*, 3, 1958, p. 1.
(6) HAMELIN, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1081.
(7) PAAL, *Ber. der deutschen Chem. Gesell.*, 17, 1884, p. 2760.
(8) WOLGEMUTH, *Ann. Chim.*, [9], 2, 1914, p. 403.

(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure.*)

CHIMIE ORGANIQUE STRUCTURALE. — *Conformations de la cyclooctanone.* Note (*) de MM. **Grégoire Chiurdoglu**, **Théo Doehaerd** et **Charles Goldenberg**, transmise par M. Jean Timmermans.

Les études structurales portant sur l'anneau cyclooctanique conduisent les auteurs à des conclusions parfois contradictoires.

Bellis et Slowinsky ([1]) concluent à l'existence, à l'état liquide, d'une conformation pour le cyclooctane. Pour Chiurdoglu, Doehared et Tursch ([2]), le cyclooctane et la cyclooctanone possèdent, à température ordinaire, une conformation largement prépondérante; ils admettent que, en général, cyclanes et cyclanones correspondant à un même nombre d'atomes de carbone présentent sensiblement la même structure spatiale.

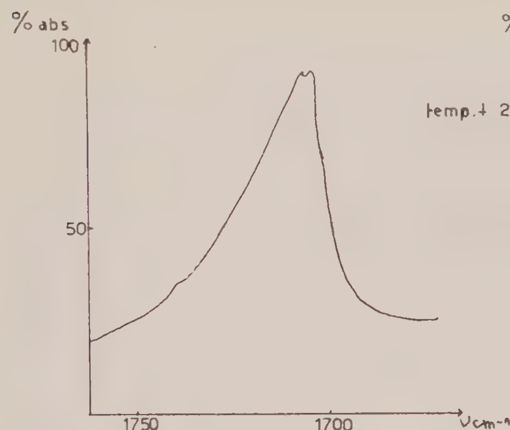



Fig. 1.

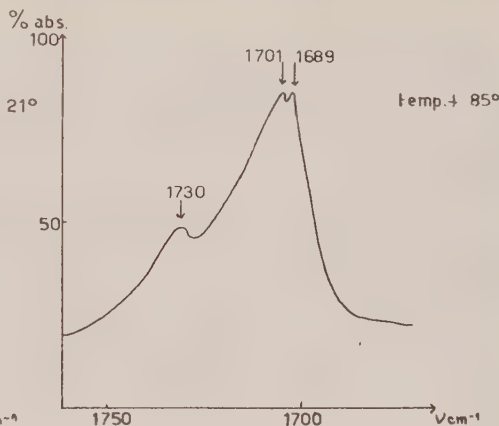



Fig. 2.

Par contre, Allinger ([3]), se basant sur une étude théorique des divers édifices moléculaires pouvant être conçus pour le cyclooctane et la cyclooctanone, conclut à l'existence probable, à température ordinaire, de deux conformations, pour l'un et pour l'autre. Il voit une confirmation de cette hypothèse dans une étude expérimentale portant sur la 5-(4-chlorophényl)-cyclooctanone ([4]).

Nous avons étudié l'influence de la température sur la bande $\nu_{C=O}$ de la cyclooctanone. Il nous semblait, en effet, que, si une élévation de la température devait entraîner l'apparition d'une conformation supplémentaire au sein de la cyclooctanone, cet effet se marquerait, en premier lieu, au niveau de la bande carbonyle, d'extinction très forte.

Les conditions expérimentales utilisées sont les suivantes : spectrophotomètre « Hilger 800 » double faisceau, équipé d'une optique en NaCl, came $R_2$. Fente : 0,38 mm à 1000 $cm^{-1}$. Programme de fente, 30. Gain, 10. Amortissement, 4. Cellule pour mesures à températures variables du type préconisé par Mizushima ([5]). Température des mesures : + 85 à — 100° C.

L'échauffement de l'échantillon au-delà de 20° entraîne une modification du contour de la bande carbonyle. Une nouvelle bande apparaît à 1730 cm$^{-1}$ (*fig.* 2), tandis que la bande large en 1701-1689 cm$^{-1}$ reste inchangée.

Ce fait s'interprète le mieux si l'on admet que l'élévation de température favorise l'apparition d'une nouvelle conformation responsable de la bande en 1730 cm$^{-1}$. Il est en parfait accord avec l'hypothèse de Chiurdoglu, Doehaerd et Tursch [2] n'excluant pas, dans de telles conditions, l'apparition d'une deuxième conformation de contenu énergétique plus élevé.

Il n'est cependant pas possible d'évaluer la différence d'énergie existant entre les deux conformères, mais l'effet observé est suffisamment important, pour une variation de température de quelques dizaines de degrés, pour pouvoir affirmer que la barrière de potentiel les séparant est basse.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) H. E. Bellis et E. J. Slowinsky, *Spectrochim. Acta*, 1960, p. 1103.

(2) G. Chiurdoglu, Th. Doehaerd et B. Tursch, *Chem. and Indust.*, 1959, p. 1453; *Colloque International de Chimie organique* (*Problèmes de Stéréochimie*), Montpellier, septembre 1959.

(3) N. L. Allinger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5727.

(4) N. L. Allinger et S. Greenberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 5733.

(5) S. I. Mizushima, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, Academic Press, New-York, 1954, p. 160-161.

(*Laboratoire de Chimie générale II, Faculté des Sciences, Université de Bruxelles; Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Institut Meurice-Chimie, C. E. R. I. A., Bruxelles.*)

GÉOLOGIE. — *Nouvelles données sur la stratigraphie de l'ensemble* Argilloscisti-*Flysch à Helminthoïdes de la Ligurie orientale.* Note de MM. **Giuliano Fierro, Sergio Conti** et **Marcel Lanteaume**, présentée par M. Paul Fallot.

L'étude stratigraphique de l'ensemble *Argilloscisti*-complexe du Flysch à Helminthoïdes, qui avait été abordée précédemment [1] dans la partie occidentale du Genovesato jusqu'au méridien de Torriglia, a été étendue vers l'Est.

Un premier ensemble d'observations intéresse les affleurements d'*Argilloscisti* ophiolitifères qui apparaissent d'une part dans la zone qui s'étend de Rovegno au val Graveglia, d'autre part dans le secteur de Porto.

*a.* Dans le val Graveglia, la série des schistes et calcaires fins (de type *maiolica*) qui, à S. Rocco di Zerli repose sur les ophiolites, est subordonnée à la masse des serpentines du mont Bossea qui la chevauche. Les niveaux calcaires à grain fin renferment *Calpionella alpina*; cette série doit être attribuée au Tithonique-Berriasien.

Plus à l'Ouest, à Castello, les niveaux calcaires à grain fin interstratifiés dans les schistes deviennent plus rares et plus minces. Les bancs calcaires sont fractionnés et donnent lieu au faciès, nommé par Rovereto, *calcari a blocchetti*. Les calcaires renferment ici une microfaune du Valanginien inférieur avec *Calpionellopsis* sp. associé à *Calpionella alpina* et *Stomiosphera minutissima*.

Au Nord, dans la région de Fontanigorda, apparaît près de S. Rocco, un niveau de brèche polygénique constitué par l'inclusion d'éléments calcaires à grain fin dans une pâte ophiolitique. Le ciment de cette brèche devient calcaire vers le Nord-Est; il y apparaît des éléments serpentineux et diabasiques, ainsi que des nodules scoriacés. Cette formation passe à des schistes argileux tendres, pétris de fragments de calcaire à grain fin. C'est pour ce faciès que Rovereto a créé le terme de *scisti farciti*. Ces niveaux étaient, pour Rovereto, des brèches de friction [2]; notons qu'ils apparaissent toujours dans la zone de contact ou de transition entre les Ophiolites et les *Argilloscisti*.

Dans la région de Casanova-Rovegno, les Ophiolites sont surmontées par des schistes polychromes qui admettent vers le haut des intercalations calcaires à grain fin. Des brèches polygéniques avec ophicalcite apparaissent, soit directement au contact des Ophiolites, soit interstratifiées dans les schistes. Ces brèches ont fourni à hauteur de la cote 831 de la route de Casanova, un élément renfermant *Calpionella alpina, C. elleptica* et *Cadosina* sp. datant le Berriasien. Dans le secteur de Loco, les schistes à niveaux calcaires à grain fin qui surmontent les schistes polychromes

contiennent quelques exemplaires de *Tintinnopsella* sp. qui les datent du Berriasien-Hauterivien.

*b*. Dans le domaine de Porto, les serpentines et les diabases sont emballées dans les *Argilloscisti*. Les brèches polygéniques apparaissant au contact sont puissantes; elles passent à la périphérie aux *scisti farciti*. Les éléments calcaires de ces formations bréchiques sont recristallisés et n'ont fourni aucune microfaune. Aux environs de Brugneto, des brèches à ophicalcite sont subordonnées à des schistes à nodules scoriacés qui contiennent des éléments calcaires. Ces niveaux correspondent vraisemblablement à ceux de Porto.

Un second ensemble d'observations intéresse la partie sommitale de la formation des *Argilloscisti*; ceux-ci supportent par l'intermédiaire des schistes rouges et verts, la série à Helminthoïdes.

Dans le secteur Gorreto-Ottone, les grès et les brèches diabasiques alternent avec des schistes calcaires qui contiennent de rares Globigérines à cachet crétacé. Les *Argilloscisti* de Cassingheno et Due Ponti sont constitués par des schistes gris sombre à niveaux calcaires, alternant avec des grès calcaires. Les niveaux calcaires ont fourni une microfaune de Globigérines à cachet crétacé. Vers le haut de cette formation apparaissent des niveaux plus marneux qui contiennent une microfaune identique. Les sections équatoriales des Globigérinidés présentent une disposition planispiralée du type *Globigerinella*.

Plus au Nord vers Rovegno, les *Argilloscisti* renferment aussi une microfaune comportant des *Globigerinella*.

Nos observations étendues plus au Sud, dans le domaine du monte Ramaceto, nous conduisent à préciser la position de la série gréseuse du monte Ramaceto et du monte Zatta. L'un d'entre nous (G. F.) a mis en évidence la présence des schistes rouges et verts intercalés stratigraphiquement entre les *Argilloscisti* subordonnés et la série gréseuse. Cette série est constituée par l'alternance de grès et de schistes; les grès sont prévalents au sommet. Les niveaux marnoschisteux ont fourni en lames minces une microfaune à Gumbélines associée à de nombreux spicules de Spongiaires. Les niveaux gréseux sont restés jusqu'à présent stériles. Ainsi, la série gréseuse du monte Ramaceto et du monte Zatta serait l'équivalent de la zone à dominante gréseuse de la formation à Helminthoïdes des Alpes maritimes franco-italiennes.

Ces résultats complètent et confirment les données apportées précédemment dans la partie occidentale du Genovesato. Les *Argilloscisti* sont à attribuer pour leur base au moins au Tithonique-Berriasien; pour leur partie moyenne et sommitale au Crétacé moyen. Le passage au Flysch à Helminthoïdes du Crétacé supérieur se fait par l'intermédiaire de la série des schistes rouges et verts caractéristiques. Les couches sus-jacentes à ceux-ci sont essentiellement calcaires et doivent être rapportées à la

à série dominante calcaire des Alpes maritimes franco-italiennes. La présence du faciès gréseux du monte Ramaceto nous conduit à envisager pour la série à Helminthoïdes du Genovesato, les mêmes variations de faciès que celles mises en évidence dans la série des Alpes maritimes franco-italiennes (3).

(1) M. LANTEAUME, P. FALLOT et S. CONTI, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1533.
(2) G. ROVERETO, *Mem. Soc. geol. It.*, 1939.
(3) M. LANTEAUME, *Bull. Soc. géol. Fr.*, 7, 1957, p. 115.

PÉDOLOGIE. — *Évolution de la matière organique du sol sous l'action de* Lumbricus herculeus *Savigny* (*Oligochète Lumbricidæ*). Note (*) de Mme **Colette Jeanson-Luusinang**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Les Lumbricidae assurent l'union de la matière organique et de la matière minérale du sol. Ce phénomène est mis en évidence par une étude quantitative.

Étude expérimentale. — La plupart des études concernant les vers de terre sur l'évolution de la matière organique portent sur le milieu naturel et montrent un enrichissement des déjections par rapport à la terre.

Nous avons mis au point une méthode expérimentale nous permettant d'élever *Lumbricus herculeus* ([1]) dans un mélange d'horizon d'accumulation (horizon B) d'un sol de limon et de luzerne. Notre but était d'apprécier l'effet de brassage résultant de l'activité des Lumbricidæ. Nous avons choisi cette terre pour sa faible teneur en matière organique (3 de carbone pour 1000 de terre sèche) de sorte que même les faibles variations soient enregistrées.

Les élevages ont duré deux mois. L'activité des animaux s'est manifestée sous deux formes : le creusement d'un réseau de galeries et le rejet de déjections. Après dessiccation rapide, nous avons séparé : les déjections, la paroi des galeries et la masse de terre non travaillée pour les étudier séparément.

L'évolution de la matière organique est suivie par une méthode de fractionnement par densité ([2]). Après broyage et tamisage de la terre, les débris végétaux à structure organisée non adhérents au sol, appelés matière organique libre restent à la surface des liquides de densité 2, c'est la fraction légère. La matière organique liée (structure colloïdale) intimement fixée à la matière minérale (complexe organominéral) se trouve entraînée avec elle dans le fond, c'est la fraction lourde. La teneur en carbone des fractions est dosée par la méthode d'Anne ([4]).

Résultats. — L'évolution de la matière organique introduite dans les élevages se traduit par une disparition de la matière organique libre et une fixation de celle-ci sur la fraction minérale.

A l'action des Lumbricidæ s'ajoute celle des micro-organismes. La présence de fermentation se traduit par une structure alvéolaire due aux gaz produits et un changement de couleur de la terre. De teinte ocre à l'origine, la terre devient verdâtre. Cette couleur résulte de la réduction du fer ferrique de l'horizon d'accumulation en fer ferreux, sous l'influence des ferments se développant dans la matière organique introduite, en milieu réducteur à potentiel d'oxydoréduction bas ([3]).

Les phénomènes de réduction ont lieu dans les témoins sans animaux et dans les élevages au niveau des zones sans galeries. Ceci permet de

distinguer les cas où la matière organique évolue sous une influence microbienne de ceux où elle est transformée par les micro-organismes et les Lumbricidæ (galeries et déjections).

*Bilan de la teneur en carbone* (en pour-mille de terre sèche).

| Carbone des fractions. | | État initial. | État final. Fermentations. | Galeries. | Déjections. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | C total............ | 7,6 | 5,3 | 5,88 | 5,32 |
| | Pertes............ | – | – 2,3 | – 1,7 | – 2,28 |
| 2. | C fraction légère.... | 4,9 | 1,22 | 0,83 | 0,73 |
| | Pertes............ | – | – 3,68 | – 4,07 | – 4,17 |
| 3. | C fraction lourde.... | 2,7 | 4,11 | 5,05 | 4,59 |
| | Gains............. | – | + 1,41 | + 2,35 | + 1,89 |

1° *Effet total.* — Le dosage du carbone total (ligne 1 du tableau) sur l'ensemble de chaque échantillon indique une baisse de la teneur par rapport aux conditions de départ. La tendance à la perte de matière organique pour les zones en fermentations et les déjections apparaît voisine. De 7,6 ‰ la teneur en carbone passe à 5,3. La perte dans les galeries semble moins importante, la teneur en carbone est de 5,8 ‰. Ces nombres indiquent une perte dans tous les cas, mais ne permettent pas de différencier l'action propre des Lumbricidae et celle des fermentations.

2° *Disparition de la matière organique libre.* — Après fractionnement par densité de la matière organique et dosage du carbone sur la fraction lourde CL et la fraction légère Cl, il est possible de séparer nettement l'influence des fermentations et celle de Lumbricidæ. Cette méthode rend possible l'évaluation du passage du carbone sur chaque fraction. Deux phénomènes inverses se produisent : une diminution de la teneur en carbone de la fraction légère, ce qui correspond à une disparition de la matière organique libre et une augmentation de la teneur en carbone de la fraction lourde, ce qui est dû à une fixation de la matière organique sur la partie minérale du sol.

Les pertes de carbone de la fraction légère sont accentuées par l'action des Lumbricidæ (ligne 2 du tableau). Dans les zones de fermentation la perte enregistrée est de 3,68 ‰ (75 % de la teneur de départ) alors que dans les galeries elle devient 4,07 ‰ et dans les déjections 4,17 ‰. Ceci représente 85 % de la teneur en carbone en début d'expérience. L'action des Lumbricidæ a donc pour effet d'accentuer de 10 % la disparition de la matière organique libre.

3° *Augmentation de la matière organique liée.* — La fraction lourde montre une augmentation de la teneur en carbone accentuée également par le travail des animaux (ligne 3 du tableau). Dans le cas des fermentations le gain est de 1,41 ‰, ce qui représente une augmentation de 52 % par rapport à l'état initial. Les galeries avec une fixation de 2,35 ‰ de carbone et les déjections avec 1,89 ‰ font augmenter la teneur en carbone

de 87 et 70 % par rapport à la teneur initiale de la fraction lourde. La variabilité des résultats sur l'ensemble des essais est de ± 1,5 %. Dans ce cas, le travail des vers augmente de 18 à 35 %, la fixation de la matière organique sur la matière minérale du sol.

Interprétation. — Le mécanisme général de l'évolution paraît donc être le suivant : la présence de matière organique fraîche dans un milieu humide s'accompagne inévitablement de fermentations, comme cela se produit dans le milieu naturel. Du fait du peu d'aération consécutive à l'humidité élevée, il se forme dans la masse des conditions réductrices qui se manifestent par une coloration verdâtre signalée précédemment.

Dans les zones affectées par le passage des animaux, la circulation de l'air est améliorée, ce que traduit des veines de couleur ocre s'étendant sur 1 cm de chaque côté de la galerie. Ces zones ont donc évolué dans des conditions relativement aérobies. Ceci se manifeste par une augmentation des pertes en carbone dues à une minéralisation plus importante que dans les masses en fermentation.

En ce qui concerne les déjections, la disparition encore plus importante du carbone de la fraction légère est plus complexe à interpréter. De même couleur ocre que les galeries, et rejetées en surface, elles constituent un milieu plus aéré. En outre, la terre est passée dans le tube digestif des animaux qui ont prélevé certaines substances nutritives.

L'évolution de la partie témoin (zone des fermentations) et celle de la partie travaillée par les animaux (galeries et déjections) se sont réalisées de la même manière. En effet, toutes ces terres indiquent une baisse générale de la teneur en carbone total. Ces phénomènes correspondent, par ailleurs, à un fait naturel, la différenciation du milieu par les animaux. Leur interprétation peut être délicate du fait que les conditions physico-chimiques d'oxydoréduction sont différentes selon les zones considérées.

Conclusion. — La fixation de la matière organique sur la fraction minérale paraît avoir lieu dans le même sens dans toutes les zones étudiées. La perte en carbone de la fraction légère n'est pas définitive pour le sol. L'action des animaux compense cette perte et permet une fixation d'une quantité moyenne de carbone de 25 % supérieure à celle fixée par les seules fermentations. Tout se passe comme si l'action des Lumbricidæ avait pour effet d'accélérer la transformation des matières organiques initiales (débris végétaux) en une substance voisine de l'humus et de les fixer sur la partie minérale du sol pour former le complexe argilo-humique.

Cette fixation d'une substance colloïdale a pour effet de modifier les propriétés physiques des terres en améliorant leur stabilité structurale (1).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) C. Jeanson-Luusinang, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3041.

(2) L. Turc, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 427.

(3) R. Betremieux, *Thèse An. Agr.*, 1951, p. 193-295.

(*Laboratoire des sols, C. N. R. A., Versailles.*)

MYCOLOGIE. — *Action de l'anhydride carbonique sur la croissance de* Sporotrichum schenckii. Note (*) de M. **François Mariat**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

*Sporotrichum schenckii* exige le $CO_2$ pour sa croissance. Le $CO_2$ indispensable peut être dès l'origine remplacé par un gros inoculum. L'oxaloacétate et l'α-cétoglutarate se montrent aptes à remplacer le $CO_2$ et à permettre ainsi la croissance du champignon.

En rendant compte de nos premières expériences sur la transformation de la phase mycélienne (M) de *Sporotrichum schenckii* en phase levure (L) nous indiquions le rôle important de l'anhydride carbonique dans le mécanisme de transformation M → L et dans la croissance même de ce champignon pathogène ([1]), ([2]). Reprenant les techniques préconisées par Lwoff et Monod ([3]) nous avons constaté dès cette époque que sans $CO_2$ on n'obtenait aucune croissance de ce champignon pathogène. *S. schenckii* comme de très nombreux autres micro-organismes exige le $CO_2$ pour son développement.

Cette Note rapporte brièvement les premiers résultats des expériences réalisées pour essayer d'expliquer le rôle du $CO_2$ dans la croissance de *S. schenckii*.

Les cultures sont effectuées en fioles d'Erlenmeyer de 200 ml. Un tube de 20 mm de diamètre et de 5 cm de hauteur est soudé au fond de la fiole en son centre. Le milieu de culture liquide de base est le suivant : $H_2KPO_4$, 0,91 g; $HNa_2PO_4 \, 12H_2O$, 2,38 g; $MgSO_4 \, 7H_2O$, 0,60 g; KCl, 1 g; arginine, 1 g; glucose, 20 g; solution oligodynamique de Berthelot, X gouttes; thiamine, $1.10^{-6}$; biotine, $1.10^{-9}$; eau distillée, 1000 ml. Les modifications parfois apportées à ce milieu portaient, soit sur une concentration plus réduite des phosphates, soit sur l'emploi de $(NH_4)_2SO_4$ comme source d'azote, soit enfin sur la suppression de la biotine. Les produits à essayer sont stérilisés par la chaleur ou par filtration, et dans ce dernier cas, ajoutés stérilement après autoclavage des fioles.

Dans le diverticule central on ajoute, soit 2 ml de potasse à 20 % (fioles expérimentales), soit 2 ml de KCl à 20 % ou plus simplement 2 ml d'eau (fioles témoins). Le rebord du diverticule est enduit de graisse aux silicones pour éviter que des traces de KOH ne passent dans le milieu.

L'inoculum est toujours constitué de cellules levuriformes récoltées après 3 jours de culture, puis lavées par centrifugation. La richesse de l'inoculum varie suivant les essais. Les nombres donnés indiquent les concentrations réalisées dans les fioles de culture après ensemencement. Les fioles sont bouchées par un bouchon de caoutchouc; quelques fioles témoins restent bouchées au coton. Les fioles ainsi préparées sont agitées à 35° sur un agitateur réciproque à 100 secousses/mn.

Les cultures sont contrôlées chaque jour macroscopiquement. A la fin

des expériences, après des délais de 10 à 14 jours, la croissance est estimée macroscopiquement et microscopiquement et le pH contrôlé. L'examen microscopique permet d'observer la forme des éléments fongiques. Des rétrocultures sont toujours réalisées.

En premier lieu, on ne notait dans des fioles bouchées au caoutchouc aucun développement des cultures (inoculum $10^5$ germes/ml) en présence de KOH alors que, sans potasse, donc en présence de $CO_2$, on obtenait rapidement un développement normal. Si au cours de l'expérience on remplaçait le bouchon de caoutchouc des fioles renfermant la potasse par un bouchon de coton, on obtenait en deux jours des cultures égales aux cultures témoins sans potasse. Des essais effectués par certains auteurs, dont Pine [4] avec divers micro-organismes, montrent que fréquemment un gros inoculum peut provoquer le développement normal d'une culture même en présence de potasse. Un gros inoculum apporte, entre autres choses, des éléments normalement fournis par le $CO_2$ permettant ainsi le départ de la culture. Il en est de même pour *S. schenckii*. En ensemençant les fioles avec un inoculum qui réalise une concentration initiale de $10^4$ à $10^5$ germes par millilitre de milieu on n'obtient jamais de culture en présence de potasse, alors que le témoin sans potasse donne une croissance abondante en 3 à 4 jours. En revanche, si l'on réalise une concentration d'ensemencement supérieure à $5.10^6$ germes/ml on obtient constamment en présence de potasse une croissance égale à celle de la culture témoin sans potasse.

En culture stable au contraire, en présence de KOH, un inoculum de l'ordre de $5.10^4$ germes/ml permet en 8 jours une croissance du champignon. Celle-ci est perceptible dès le 3e jour.

On pouvait penser que l'inoculum fort apportait avec lui suffisamment de $CO_2$ pour permettre le départ de la culture. Mais ceci ne peut être soutenu puisque, un inoculum fort ($2.10^7$ cellules par millilitre de milieu de culture) dans lequel a barboté un courant d'azote pendant 6 h et qui a ensuite été lavé, permet, en présence de potasse, d'obtenir une culture abondante égale à celle obtenue, en présence ou en l'absence de potasse, avec un inoculum non traité.

On sait que des composés complexes peuvent remplacer le $CO_2$ et permettre le développement normal de cultures ensemencées avec un inoculum faible en présence de potasse. Les divers essais que nous avons effectués dans ce sens n'ont pas donné de résultats très encourageants. Nous avons essayé en l'absence de $CO_2$ (KOH et inoculum faible) l'hydrolysat de caséine, l'autolysat de levure, des hydrolysats de cellules de *S. schenckii* et divers extraits de ce champignon. Dans un seul cas, en présence d'autolysat de levure (0,18 mg/ml) nous avons obtenu sans $CO_2$ une croissance égale à la culture témoin sans potasse; ce résultat n'a pas pu être reproduit. En ajoutant à l'hydrolysat de caséine du sulfure de sodium à la concentration de 1/10 000, nous n'avons pas non plus obtenu de culture en présence de potasse.

Des composés connus comme pouvant éventuellement remplacer partiellement ou totalement le $CO_2$, comme l'arginine, l'acide glutamique, l'acide aspartique, l'acide succinique par exemple, n'ont pas, dans nos expériences (concentration M/700) provoqué la croissance de *S. schenckii* (inoculum faible : $4.10^4$) en présence de potasse.

L'incorporation de $CO_2$ exogène dans le métabolisme cellulaire pouvant se faire par l'intermédiaire des composés du cycle de Krebs, nous avons incorporé à nos milieux, différents acides organiques impliqués dans ce cycle : acide pyruvique, acide oxaloacétique, acide malique, acide fumarique, acide succinique, acide α-cétoglutarique et acide cis-aconitique. Seuls l'acide oxaloacétique et l'acide α-cétoglutarique ont permis en présence de potasse un développement des cultures ensemencées avec un inoculum faible ($6.10^4$-$8.10^5$).

Bien que d'autres voies métaboliques puissent être mises en cause, il semble que dans le cas de *S. schenckii*, le $CO_2$ puisse être incorporé au niveau du cycle des acides tricarboxyliques. Nous avons en effet montré précédemment que dans la transformation mycélium → levure de *S. schenckii* le $CO_2$ pouvait être remplacé avec succès par l'hydrolysat de caséine riche en métabolites hétérocarboxyliques, ou par divers acides aminés dont, en particulier, l'arginine ([2]); ceci est en faveur de l'intervention du cycle de Krebs. Les résultats obtenus avec l'acide oxaloacétique et avec l'acide α-cétoglutarique peuvent étayer cette hypothèse. Il faut cependant se souvenir que l'acide oxaloacétique se décarboxyle avec facilité et peut donc agir de tout autre façon. L'activité de l'acide α-cétoglutarique paraît plus probante.

En résumé, *S. schenckii* exige le $CO_2$ pour croître, en particulier sous forme levure. En présence de KOH, une croissance normale est obtenue si l'on part d'un gros inoculum. Pour la phase filamenteuse en culture stable, une moindre quantité de $CO_2$ semble indispensable. Les premières expériences réalisées montrent que l'on peut substituer au $CO_2$ l'acide oxaloacétique (mais celui-ci se décarboxyle facilement et son action peut être faussement interprétée) et l'acide α-cétoglutarique. Il ne nous a pas été possible, dans les conditions de nos expériences, de remplacer le $CO_2$ par des composés complexes ou par divers di-acides aminés ou non aminés. D'autres composés hétérocarboxyliques doivent être impliqués dans le métabolisme de *S. schenckii*, c'est ce que des essais en cours tendent à montrer.

(*) Séance du 16 mai 1960.

([1]) F. Mariat et E. Drouhet, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 2554.
([2]) E. Drouhet et F. Mariat, *Ann. Inst. Pasteur*, 83, 1952, p. 506.
([3]) A. Lwoff et J. Monod, *Ann. Inst. Pasteur*, 73, 1947, p. 323.
([4]) L. Pine, *J. Bact.*, 68, 1954, p. 671.

*(Service de Mycologie et de Physiologie végétale de l'Institut Pasteur.)*

ENTOMOLOGIE. — *Sur quelques particularités de la structure du cerveau chez* Anacanthotermes ochraceus *Burmeister (Isoptère)*. Note de (*) M. **Habib Zuberi**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

*Anacanthotermes ochraceus* Burmeister appartient à la famille des Hodotermitidæ. Il est assez primitif quant à son organisation générale. Ainsi ses larves, qui vont récolter leurs aliments dans la nature, sont pourvues d'yeux composés normalement développés, les soldats en possèdent également. La biologie de ce Termite est actuellement étudiée par M^lle^ Clément ([1]).

Il n'existe pas de différence de taille très appréciable entre les sexués et les ouvriers. Les uns et les autres se différencient extérieurement par la pigmentation de la cuticule et des yeux composés, plus foncée chez les sexués. Par contre, en ce qui concerne le cerveau, nous avons observé des différences marquées dans le développement des lobes optiques.

Avant d'envisager les différences affectant le cerveau des diverses castes de cette espèce (différences intra-spécifiques), nous comparerons la morphologie du cerveau de ce termite à celle des autres espèces que nous avons eu l'occasion d'étudier [Zuberi ([2])] (différences inter-spécifiques). Nous laisserons de côté l'étude détaillée de la structure du cerveau, qui correspond à la description de Thompson ([3]), Hanström ([4]) et Zuberi ([2]), et traiterons seulement des particularités propres à cette espèce.

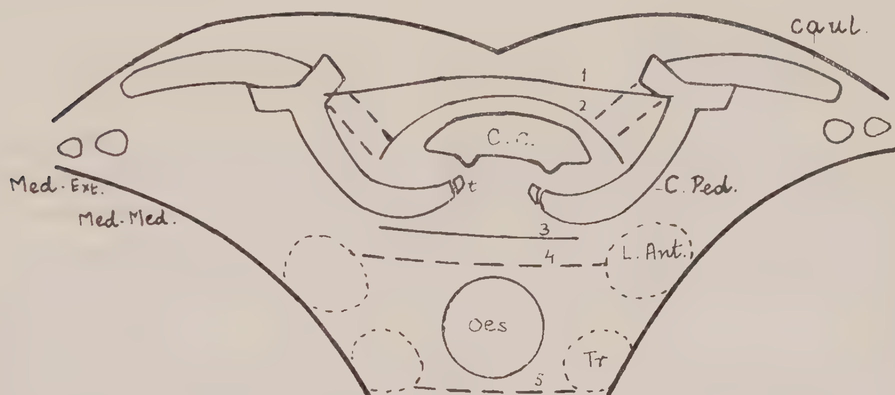
Le protocérébron comprend les parties habituelles : corps pédonculés avec les calices et les racines, corps central et lobes optiques. De deux calices étroitement accolés sont issus des pedonculii. De ceux-ci partent des racines antérieures ou cauliculi et des racines postérieures. Les racines postérieures se dirigent vers le corps central décrivant devant lui une courbe en forme de genou, passent derrière lui et se perdent au niveau de la pars-intercerebralis. Chez *Anacanthotermes*, chaque racine postérieure est pourvue, à son extrémité, près du corps central, d'une petite portion nettement détachée et bien visible (*fig.*); nous l'appellerons tubercule de la racine postérieure.

De tels tubercules n'existent chez aucune des autres espèces des termites dont nous avons étudié le cerveau : *Mastotermes darwiniensis* Froggatt (inédit), *Microcerotermes edentatus* Wasmann (inédit), *Bellicositermes natallensis* Haviland (inédit), *Ancistrotermes latinotus* Silvestri, *A. crucifer* Sjöstedt [Zuberi ([2a])] et *Trinervitermes tchadensis* Sjöstedt [Zuberi ([2b])].

Chez *Reticulitermes flavipes* Kollar, Thompson ([3]) a décrit les tubercules des racines postérieures; mais ces tubercules, d'après elle, sont attachés au corps central et sont confondus avec les tubercules de celui-ci. Chez *Anacanthotermes ochraceus*, nous avons vu que les tubercules des racines postérieures sont différents et très distincts de ceux du corps central. Dans cette espèce, en effet, comme chez toutes les autres énumérées

ci-avant, le corps central possède ses propres tubercules, totalement séparés des racines postérieures (*fig.*). Comme nous l'avons déjà indiqué, les racines postérieures sont privées de ces tubercules chez toutes les autres espèces.

Hanström (1930), chez *Termopsis nevadensis*, a également décrit les tubercules du corps central mais n'a mentionné les tubercules des racines postérieures ni chez cette espèce, ni chez *Mastotermes darwiniensis* dont il parle brièvement dans son travail de 1940.




*Caul.*, cauliculus ou racine antérieure. *C.C.*, corps central avec ses tubercules. *C. Ped.*, corps pédonculé. *L. Ant.*, lobe antennaire. *Med. Ext.*, Medulla externa. *Med. Med.*, medulla media. *Oes.*, œsophage. *t.*, tubercule de la racine postérieure. *Tr.*, lobe tritocérébral. 1, commissure cérébrale supérieure; 2, commissure cérébrale antérieure en forme d'un U renversé (∩); 3, commissure ventrale; 4, commissure antennaire; 5, commissure tritocérébrale.

Donc, la présence des tubercules sur les racines postérieures bien distincts de ceux du corps central, est très particulière à l'espèce *Anacanthotermes ochraceus*. Ces tubercules existent chez les sexués aussi bien que chez les ouvriers.

Les racines antérieures ou cauliculi, partant de l'extrémité postérieure du pedonculus, se dirigent dorsolatéralement au-dessus des globuli atteignant presque la paroi du névrilemme. Chez les autres espèces, l'extrémité de ces racines se recourbe plus ou moins vers l'arrière [Zuberi ([2a])], tandis que chez *Anacanthotermes*, elle reste à peu près droite. Ces racines montrent une tendance très faible à se recourber chez les sexués; chez les ouvriers, elles sont plus droites.

Dans les lobes optiques, on remarque des différences intéressantes. Chez les ouvriers, il n'y a que deux lobes optiques au lieu de trois. Le troisième ou *medulla interna* est extrêmement réduit et presque indistinct de la masse protocérébrale. Dans quelques coupes, nous avons pu voir une portion très réduite de la masse protocérébrale, dans une position correspondant à celle de la *medulla interna*. Chez les sexués d'*Anacanthotermes*, cependant, on voit les trois lobes optiques mais la *medulla interna* est

beaucoup plus petite. Chez les sexués de toutes les autres espèces, on observe toujours les trois lobes optiques, quoique la *medulla interna* soit toujours la plus petite et attachée à la masse protocérébrale.

Chez la reine d'*Ancistrotermes*, nous avions aussi observé une réduction des lobes optiques. Mais, chez elle, c'est la *medulla externa*, ainsi que les nerfs optiques, qui sont dégénérés; la *medulla media* et la *medulla interna* sont moins réduites. En outre, nous n'avons pu observer chez les ouvriers d'*Anacanthotermes* le faisceau nerveux qui, chez l'*Ancistrotermes* [Zuberi ([2a])], relie la *medulla interna* aux glomeruli antennaires. Mais cette connexion nerveuse est discernable chez les sexués.

L'analyse quantitative nous a montré que les lobes optiques sont plus développés chez les sexués que chez les ouvriers. Cette analyse fut effectuée de la façon suivante : les mesures, réalisées à l'aide d'un micromètre oculaire, concernent toujours les dimensions maximales des lobes optiques, et leur taille est rapportée à celle du cerveau. Les valeurs ainsi obtenues nous ont permis de voir que ces lobes sont plus développés chez les sexués.

Le deutocérébron est d'un type banal et ne présente aucune modification.

Les lobes tritocérébraux sont situés un peu plus bas que d'habitude, du côté ventro-latéral de l'œsophage. Il en résulte que la commissure tritocérébrale est plus ou moins droite au lieu d'être courbée.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) G. Clément, *Bull. soc. Ent. Fr.*, 61, 1956.
(2) H. A. Zuberi : *a. Comptes rendus*, 248, 1959, p. 288; *b. Ibid.*, 248, 1959, p. 3341.
(3) C. B. Thompson : *a. J. Comp. Neur.*, 23, 1913; *b. Ibid.*, 26, 1916,
(4) Hanström : *a. Z. Morph. u. Okol.*, 19, 1930; *b. Kungl. Sv. vet. Akad.*, 18, nº 8, 1940.

(*Laboratoire d'Évolution des Êtres organisés, 105, boulevard Raspail, Paris, 6e.*)

EMBRYOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — *Le 2-désoxy-D-glucose et le développement de l'œuf de l'Oursin.* Paracentrotus lividus. Note (*) de M. **Roger Lallier**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le 2-désoxy-D-glucose inhibe le développement de l'œuf de *Paracentrotus lividus*. La gastrulation est plus sensible que la segmentation à l'action inhibitrice du 2-désoxy-D-glucose. Le glucose renverse les effets du 2-désoxy-D-glucose sur le développement.

Le 2-désoxy-D-glucose, un agent analogue du glucose, inhibe la fermentation de la levure et de différents tissus normaux et cancéreux. Le blocage primaire du métabolisme glucidique se produit au niveau de la phosphohexoisomérase, enzyme catalysant la transformation du glucose-6-phosphate en fructose-6-phosphate. Le 2-désoxy-D-glucose-6-phosphate formé au cours de la phosphorylation du 2-désoxy-D-glucose inhiberait de manière compétitive la formation des cétoses à partir du glucose-6-phosphate ([1]), ([2]).

L'étude du métabolisme des glucides dans les œufs d'Oursin de différentes espèces a conduit à admettre l'existence d'un système glycolytique et respiratoire analogue à celui de la levure et du muscle ([3]), ([4]). La phosphohexoisomérase a en effet été identifiée et la glycolyse des intermédiaires du métabolisme du glucose et du fructose a été mise en évidence chez l'Oursin.

Dans cette Note, nous étudierons le développement des œufs de l'Oursin *Paracentrotus lividus* cultivés en présence de 2-désoxy-D-glucose, utilisé seul à différentes concentrations ou en association avec du glucose ou des intermédiaires du métabolisme glucidique tels que le glucose-6-phosphate et l'acide pyruvique. L'étude de ces associations a pour but de rechercher l'aptitude de ces métabolites à renverser les effets du 2-désoxy-D-glucose sur le développement.

Les œufs sont mis 30 mn après la fécondation dans les solutions de 2-désoxy-D-glucose. Ils sont cultivés à la température du laboratoire. Aux concentrations M/10 et M/20 la segmentation est ralentie dès les premiers stades et le développement s'arrête au stade morula. Pour les concentrations M/50 à M/200, la segmentation procède à la même vitesse que chez les témoins, mais le développement s'arrête au stade blastula. Il s'agit dans les solutions M/50 de blastulas encore très jeunes à parois épaisses. Dans les solutions M/100 et M/200 les blastulas sont proches de la gastrulation mais celle-ci n'est que très rarement ébauchée. Le report de ces embryons dans l'eau de mer normale après un traitement de 20 à 24 h n'améliore pas leur développement. Dans les solutions M/1000 la gastrulation s'effectue bien que fortement retardée, mais le stade pluteus n'est pas atteint. La gastrulation se montre donc plus sensible que la

segmentation à l'action inhibitrice du 2-désoxy-D-glucose. On sait depuis les expériences de Lindahl ([5]) que le métabolisme glucidique s'intensifie au cours du développement normal. La gastrulation notamment est marquée par une augmentation nette de la consommation d'oxygène. Ce phénomène rendrait compte de l'augmentation de la sensibilité aux effets du 2-désoxy-D-glucose avec la progression du développement.

Nous examinerons maintenant les cultures contenant du 2-désoxy-D-glucose en association avec le glucose, le glucose-6-phosphate et le pyruvate de sodium. Les concentrations en 2-désoxy-D-glucose sont M/100 et M/200. A cette concentration le 2-désoxy-D-glucose seul arrête le développement au stade blastula. Les concentrations du glucose et des autres substrats ont été variées, passant de M/100 à M/10. Le glucose-6-phosphate utilisé à une concentration double de celle du 2-désoxy-D-glucose ne modifie pas l'inhibition provoquée par le 2-désoxy-D-glucose. Lorsque sa concentration atteint 10 à 20 fois celle du 2-désoxy-D-glucose le développement n'est pas amélioré, mais la lyse des embryons est retardée par rapport aux témoins cultivés en présence de 2-désoxy-D-glucose seul. Le pyruvate de sodium donne des résultats analogues; la lyse des embryons est différée lorsque la concentration en pyruvate atteint 5 à 10 fois celle du 2-désoxy-D-glucose. Le glucose n'exerce pas d'effet protecteur lorsqu'il est utilisé à la même concentration que le 2-désoxy-D-glucose. La lyse des embryons est différée, sans que le développement des blastulas s'améliore, lorsque la concentration en glucose est le double de celle du 2-désoxy-D-glucose. Avec l'augmentation de la concentration en glucose l'effet protecteur s'intensifie et le développement progresse. C'est ainsi que la gastrulation est ébauchée avec une concentration en glucose égale au quintuple de celle du 2-désoxy-D-glucose. Des gastrulas assymétriques sont formées et le stade prismatique est atteint lorsque la concentration en glucose est respectivement 10 et 20 fois celle du 2-désoxy-D-glucose.

Cet effet protecteur du glucose peut être rapproché des observations de Kipnis et Cori ([6]) sur le diaphragme de rat, montrant que l'addition de glucose au milieu protège ce muscle contre les effets inhibiteurs du 2-désoxy-D-glucose. Le glucose agirait en inhibant la pénétration intracellulaire et la phosphorylation du 2-désoxy-D-glucose.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) A. Sols et R. K. Crane, *J. Biol. Chem.*, 210, 1954, p. 581.

(2) A. N. Wick, D. R. Drury, H. I. Nakada et J. B. Wolfe, *J. Biol. Chem.*, 224, 1957, p. 963.

(3) K. W. Cleland et Lord Rothschild, *J. Exp. Biol.*, 29, 1952, p. 285-416.

(4) M. Ycas, *J. Exp. Biol.*, 31, 1954, p. 208.

(5) P. E. Lindahl, *Z. vergl. Physiol.*, 27, 1939, p. 233.

(6) D. M. Kipnis et C. F. Cori, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 171.

BIOLOGIE. — *Le développement de la gonade larvaire de* Galleria mellonella (*Linné*) *après transplantation ou ligature de la larve.* Note (*) de M. **Théodore Lender** et M^lle **Jacqueline Duveau**, présentée par M. Pierre-P. Grassé.

Le développement des gonades larvaires des deux sexes de *Galleria mellonella* est accéléré après transplantation de ces organes dans une chenille à la veille de la nymphose. Les ébauches les plus jeunes subissent la plus forte accélération.

Le développement des glandes génitales des larves de Lépidoptères a été étudié par de nombreux auteurs. Chez *Lymantria*, Kopec (1911) ([1]) a montré que des gonades transplantées se différencient normalement si elles ont atteint un certain stade de développement. Fukuda (1939) ([2]) constate qu'un ovaire de chenille de dernier âge de *Platysamia*, greffé sur une pupe, subit une accélération du développement. Nous avons repris l'étude des gonades larvaires transplantées pour contrôler dans les deux sexes de *Galleria mellonella* les conditions de cette accélération.

Dans nos élevages, *Galleria mellonella* subit cinq à six mues. Les gonades ont été prélevées au début des différents stades larvaires et transplantées dans l'abdomen de chenilles de dernier âge à la veille de la nymphose. Le lendemain de la mue imaginale du porte-greffe, les gonades greffées et les gonades de l'hôte sont prélevées, puis étudiées histologiquement. Les gonades greffées sont comparées à des gonades témoins de même âge qui ont suivi une évolution normale.

L'examen d'animaux opérés à blanc montre que le traumatisme opératoire est sans effet sur l'évolution des gonades. 198 greffons ont été implantés, 112 chenilles opérées se sont métamorphosées et 59 greffons ont été retrouvés.

Les résultats numériques sont consignés dans le tableau I.

| Sexe de l'hôte. | Greffon de dernier âge. ♂. | ♀. | Greffon de 3^e âge. ♂. | ♀. | Greffon de 2^e âge. ♂. | ♀. | Greffon de 1^er âge. ♂. | ♀. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| ♂......... | 8 | 7 | 3 | 2 | 3 | 1 | 2 | 1 |
| ♀......... | 7 | 13 | 2 | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 |
| Total.... | 35 | | 10 | | 7 | | 7 | |

Les gonades transplantées se différencient suivant leur sexe d'origine. Le sexe des gonades et du tractus génital de l'hôte n'est pas non plus influencé par le greffon. Mais on constate que la différenciation des gonades implantées subit une accélération quel que soit le sexe de l'hôte.

1. Les gonades des chenilles de dernier âge transplantées sont bien développées et sont aisément identifiables à la dissection de l'hôte devenu

imago. Le greffon mâle est semblable au testicule de l'imago, tant par la taille et la forme, que par la structure et l'état d'évolution des gamètes. Le greffon femelle est formé d'ovarioles qui présentent tous les stades de la vitellogenèse et contiennent des oocytes aussi grands que ceux de l'ovaire à maturité. La taille du greffon est plus petite que celle de l'ovaire de l'imago. Le testicule des larves de fin de dernier âge contenant déjà des spermatozoïdes, seule l'accélération du développement de l'ovaire est ici évidente et confirme le résultat que Fukuda a obtenu sur *Platysamia*.

2. Les glandes génitales, prélevées sur des chenilles de 2e et 3e âge, se développent de façon importante après leur transplantation dans un hôte qui va se nymphoser. Les gonades mâles des témoins ne contiennent pas de spermatozoïdes, tandis que les gonades transplantées acquièrent une structure identique à celle des testicules de l'imago. Les gonades femelles témoins sont dépourvues d'organisation folliculaire et la vitellogenèse n'a pas débuté. Au contraire, les gonades femelles transplantées ont la structure de l'ovaire adulte, la vitellogenèse est active et des oocytes mûrs sont souvent identifiables.

3. La reprise des transplants prélevés sur les chenilles de 1er âge, tout en étant difficile, est cependant possible et les résultats obtenus sont comparables à ceux donnés plus haut. Le greffon mâle n'acquiert pas la taille ni la forme du testicule de l'imago, mais contient des cellules sexuelles ayant effectué une spermatogenèse et une spermiogenèse complètes jusqu'au stade de spermatozoïde. Le testicule des témoins ne contient que des spermatogonies et des cellules sexuelles à noyau en prophase de 1re division de maturation.

Le greffon femelle a subi également un grand accroissement; il présente l'organisation caractéristique en follicule avec les diverses étapes de la vitellogenèse sans toutefois posséder d'oocytes à maturité. Dans certaines expériences, seuls les gonoductes sont identifiables.

L'implantation d'une gonade larvaire dans une chenille qui va se nymphoser est donc suivie d'une accélération du développement du greffon.

Les facteurs responsables de cette accélération sont de nature humorale.

On pose une ligature entre le thorax et l'abdomen d'une chenille de dernier âge qui a cessé de s'alimenter. L'abdomen de ces chenilles reste à l'état larvaire. Les gonades sont examinées quand les témoins sans ligature se sont transformés en imago. 24 chenilles ont été ligaturées. 13 femelles et 6 mâles ont survécu. Les gonades des chenilles ligaturées gardent la taille et la forme des glandes génitales larvaires. A l'examen histologique la gonade femelle est comparable à un ovaire de chenille de dernier âge. Son développement est stoppé et il n'y a pas trace de vitellogenèse. La gonade mâle contient des spermatogonies et des cellules en prophase de 1re division de maturation qui paraissent normales à côté de nombreux noyaux pycnotiques et de paquets de spermatozoïdes en dégénérescence. Les mêmes observations ont été faites par Schmidt et Williams (1953) (3)

sur le testicule des pupes en diapause de *Platysamia cecropia* dont le milieu intérieur ne contient pas d'hormone de mue. D'après ces auteurs, cette hormone serait nécessaire à la différenciation du testicule en diapause cultivé *in vitro* en présence d'hémolymphe de pupe en voie de métamorphose.

*Conclusion.* — Le développement des gonades larvaires des deux sexes de *Galleria mellonella* est accéléré lorsque ces organes, même prélevés sur une chenille à l'éclosion, sont soumis à l'action humorale de la nymphe. Cette accélération est d'autant plus importante que les gonades sont plus jeunes. Le milieu humoral de la nymphe contient donc, dans les deux sexes, des substances nécessaires à la différenciation des gonades.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) S. Kopec, *Arch. f. Entw. Mech.*, 33, 1911, p. 1-116.

(2) S. Fukuda, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 15, 1939, p. 19-21.

(3) E. L. Schmidt et C. M. Williams, *Biol. Bull.*, 105, 1953, p. 174-187.

(*Faculté des Sciences de Paris, Centre d'Orsay,*
*Laboratoire de Biologie Animale, S. P. C. N.*)

BIOLOGIE. — *Poids et délai de survie des larves nouveau-nées chez les Acridiens migrateurs. Données chimiques.* Note (*) de MM. **Robert E. Blackith** et **Frédéric O. Albrecht**, présentée par M. Pierre P. Grassé.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons montré que le délai de survie des larves maintenues à jeun est directement proportionnel à leur poids à l'éclosion. On sait, d'autre part, que ce poids est conditionné par la densité d'élevage des parents ([2]).

La comparaison des larves issues de parents maintenus isolés d'une part, de parents groupés d'autre part, ne montre, malgré une différence nette des valeurs absolues, pas de différence notable de la teneur relative en eau (80 % du poids vif environ), mais cette différence devient considérable lorsqu'on met en parallèle, chez *Schistocerca* et *Nomadacris*, les larves de poids différents issues d'une *même* oothèque. En effet, pour ces dernières, la teneur relative en eau est directement proportionnelle au poids. L'importance de ce fait apparaît lorsqu'on tient compte de la perte d'eau « critique » qui entraîne la mort des larves (63 % environ chez *Nomadacris*). Chez cette dernière espèce, la teneur en eau des larves les plus lourdes est de 84 %, celle des plus légères de 74 %, d'où la possibilité pour les larves de poids élevé d'une perte d'eau double de celle des autres avant la mort.

C'est le mécanisme de la régulation hydrique qui fournit l'explication du rapport entre le poids et le délai de survie des larves nouveau-nées.

On sait que chez les Insectes aquatiques la protéolyse accroît la pression osmotique de l'hémolymphe ([3]), ([4]). Lors de la ponte en terre humide, un tel mécanisme permet aux embryons d'Insectes de ne pas être noyés dans le liquide amniotique ([5]), ([6]). A côté de la concentration élevée en aminoacides chez la larve de Criquet à l'éclosion, le clivage à peu près complet des protides de l'hémolymphe au cours de la déshydratation lente (jeûne) ou rapide (traitement de la cuticule par un abrasif) complète de façon appréciable l'élévation du pouvoir osmotique de l'hémolymphe.

*Données analytiques sur les larves nouveau-nées de* Locusta migratoria migratorioides (*R. et F.*) *grégaires ou solitaires; pourcentages rapportés au poids sec des insectes.*

| | Poids | | | | Protéines | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | total (mg). | sec (mg). | Lipides (%). | Aminoacides libres (%). | de l'hæmolymphe (%). | tissulaires (%). | Chitine (%). |
| Solitaires...... | 11,55 | 1,90 | 0,72 | 21,72 | 11,18 | 56,59 | 9,79 |
| Grégaires...... | 20,98 | 3,88 | 3,36 | 33,61 | 8,89 | 47,46 | 6,68 |

C'est ainsi que chez *Locusta*, où le poids sec de l'hémolymphe (y compris les protides) est à l'éclosion de 33 % chez les larves d'origine solitaire, de 43 % chez celles d'origine grégaire, la teneur en aminoacides passe

de 22 à 29 % du poids sec chez les premières, de 34 à 40 % chez les secondes, entre l'éclosion et la mort par déshydratation.

Le tréhalose est le glucide le plus abondant chez le Criquet adulte (7); chez les trois espèces étudiées ici, la larve à l'éclosion n'en contient, d'après les données communiquées par M. Howden, que quelque 50 μg, les autres glucides n'étant représentés que par des traces.

D'autre part, l'étude de la consommation d'oxygène a montré à M. Howden l'absence de différences nettes suivant le sexe, la phase et l'alimentation des larves; le coefficient respiratoire est bas (0,7).

Ces données permettent d'exclure l'éventualité d'une participation importante du glycogène au processus métabolique; en effet, les méthodes chimiques et chromatographiques mises en œuvre en montrent l'absence chez les larves à l'éclosion. Il y a donc lieu de penser que la dégradation des protides de l'hémolymphe interviendrait non seulement dans l'équilibre hydrique des larves mais aussi dans la couverture de leurs besoins énergétiques.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) F. O. Albrecht et R. E. Blackith, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3388.
(2) F. O. Albrecht, *J. agric. trop. Bot. appl.*, 2, 1955, p. 109.
(3) V. B. Wigglesworth, *J. exp. Biol.*, 15, 1938, p. 235.
(4) L. C. Beadle et J. Shaw, *J. exp. Biol.*, 27, 1950, p. 96.
(5) R. Laughlin, *J. exp. Biol.*, 34, 1957, p. 226.
(6) W. A. Teppert, *Thèses*, Université d'Iowa, 1958.
(7) G. Howden et B. A. Kilby, *Chem. et Ind.*, 1956, p. 1453.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparée des lipides du bacille* Proteus *et d'une souche stable de formes* L *qui en dérive*. Note de (*) M. Gérard Rebel, Mlles Anne-Marie Bader, Monique Sensenbrenner et M. Paul Mandel, présentée par M. René Fabre.

La teneur en lipides des formes L (F. L.) est deux fois plus élevée que celle du *Proteus*. On note également un changement dans la répartition des lipides contenus dans les F. L. : accroissement du taux relatif du cholestérol et des phosphatides et diminution de celui des glycolipides.

Poursuivant nos recherches sur la constitution et le métabolisme du bacille *Proteus* et d'une forme L (F. L.) qui en dérive ([1]) à ([4]), nous avons analysé la répartition des lipides dans ces deux formes de micro-organismes. Les données concernant les lipides des F. L. se limitent à des déterminations des lipides totaux ([5]) et du phosphore lipidique ([6]) et à la démonstration de la présence de cholestérol ([7]), ([8]).

Nos essais ont porté sur des cultures de *Proteus Morganii* (P 18) et sur une souche L stable qui en dérive, souche de Tulasne. Les micro-organismes étaient cultivés en suspension dans un milieu hypertonique selon une technique mise au point par l'un de nous ([9]). La répartition des lipides a été étudiée sur le *Proteus* comme sur les F. L. en phase stationnaire. Des essais cinétiques préalables nous ont permis de considérer les cultures de *Proteus* de 18 h et celles des F. L. de 48 h comme correspondant à des situations de croissance comparable.

Après lyophilisation, les lipides sont extraits des microorganismes par la méthode de J. Folch, M. Lees et G. H. S. Stanley ([10]) et fractionnés sur colonne de silice par la technique de J. Hirsch et E. Ahrens ([11]) jointe aux microméthodes mises au point par G. Philipps ([12]).

Nous avons tout d'abord constaté que la teneur en lipides à diverses phases de la croissance oscille pour les *Proteus* entre 7 et 8 % du poids sec alors que pour les F. L. jusqu'à la phase stationnaire comprise, on trouve 14 à 16 %. Ainsi par unité de poids sec, la quantité de lipides est dans les F. L. deux fois plus élevée que dans le bacille. La différence est pourtant bien moins accusée que celle signalée antérieurement par Vendrely et Tulasne ([5]). On peut se demander si les valeurs très fortes rapportées par ces auteurs n'étaient pas dues aux conditions de culture des F. L.

En faisant suivre la chromatographie sur colonne et sur papier silicé ([13]) par l'électrophorèse sur papier des composés élués ou des produits d'hydrolyse acide ou alcaline, nous avons pu identifier sept fractions : du cholestérol libre et estérifié, des mono-, di- et triglycérides, des glycolipides et des phosphatides. L'analyse des produits d'hydrolyse de ces derniers ainsi que le spectre infrarouge a permis de conclure qu'il s'agit de céphaline.

Nous n'avons relevé ni par les méthodes chimiques classiques, ni par l'analyse spectrale l'existence de phosphatides à choline. Les céphalines sont constituées essentiellement par de la phosphatidyléthanolamine avec peut-être une petite quantité de phosphatidylsérine.

Voici un tableau résumant les valeurs numériques.

| Fractions. | Bactéries normales. | Formes L. |
|---|---|---|
| Lipides neutres (mono, di- et triglycérides)..... | 5,5 | 4,5 |
| Cholestérol libre.......................... | 1,0 | 6,5 |
| Phosphatides totaux........................ | 71,5 | 77,0 |
| Glycolipides............................... | 11,5 | 8,5 |

Les valeurs sont exprimées en pour-cent des lipides totaux.

Il est évident que compte tenu de l'accroissement de la teneur en lipides, on trouve chez les F. L. par unité de poids sec une augmentation de toutes les fractions isolées. Nos valeurs révèlent cependant une différence nette dans la répartition de ces fractions. Elle intéresse surtout le cholestérol et les glycolipides. Pour ces derniers, il convient encore de préciser dans quelle mesure l'absence de la paroi bactérienne en est responsable. Par contre, en ce qui concerne le cholestérol, il pourrait s'agir d'une modification caractérisant les F. L. Nous avons noté au cours d'expériences préliminaires une augmentation très nette du cholestérol lorsqu'on cultive les F. L. dans un milieu enrichi en ce composé ou en son ester stéarique.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) P. Mandel et M. Sensenbrenner, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 642.

(2) P. Mandel, F. Feo, M. Sensenbrenner et T. Terranova, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 315.

(3) P. Mandel, T. Terranova, M. Sensenbrenner et F. Feo, *Nature*, 183, 1959, p. 194.

(4) P. Mandel, M. Sensenbrenner, T. Terranova, P. de Gregorio et A. M. Bader, *Nature*, 184, 1959, p. 566.

(5) R. Vendrely et R. Tulasne, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 34, 1952, p. 785.

(6) O. Kandler, C. Zehender et J. Muller *Arch. Mikrobiol.*, 24, 1956, p. 219.

(7) S. Partridge et E. Klieneberger, *J. Pathol. Bacteriol.*, 52, 1941, p. 219.

(8) G. Edward, *J. Gen. Microbiol.*, 8, 1953, p. 256.

(9) P. Mandel, T. Terranova et M. Sensenbrenner, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1469.

(10) *J. Biol. Chem.*, 226, 1957, p. 497.

(11) *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 213.

(12) *Biochem. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 594.

(13) R. O. Brady et G. Koval, *J. Biol. Chem.*, 233, 1958, p. 26.

*(Institut de Chimie biologique, Faculté de Médecine, Strasbourg.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Isolement d'un nouvel acide mycolique : l'acide nocardique, à partir d'une souche de* Nocardia asteroïdes. Note (*) de M. **Georges Michel**, M^lle **Claudette Bordet** et M. **Edgar Lederer**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Nous avons isolé d'une souche de *Nocardia asteroïdes* un mélange de deux acides homologues que nous appelons *acides nocardiques* (I et II). Leur structure d'acide mycolique a été démontrée, ainsi que l'existence de deux doubles liaisons. Nous proposons pour ces acides la formule $C_{50}H_{96}O_3 \pm 3\,CH_2$ et les structures (I) et (II).

Dans une précédente Communication [1], nous avons donné quelques indications sur les lipides de l'Actinomycète *Nocardia asteroïdes* [2]. L'extrait éthéro-alcoolique (37,2 % du poids sec du mycélium) est constitué en majeure partie de graisses solubles dans l'acétone à froid (82 %) [3]. Ces graisses renferment 25 % d'acides libres qu'on peut extraire par une solution aqueuse de potasse *N*.

*Propriétés et isolement de l'acide nocardique.* — Le mélange d'acides libres a été fractionné par la méthode des sels de plomb. Les acides à sels de plomb insolubles dans l'alcool bouillant constituent 38,5 % des acides totaux. Ils sont estérifiés par le diazométhane et les esters sont chromatographiés sur alumine d'activité II.

La fraction éluée par le mélange éther-benzène (1 : 1) et par le benzène se présente sous l'aspect d'une substance incolore, semi-liquide à la température ordinaire, $[\alpha]_D + 6^\circ \pm 1^\circ$ ($CHCl_3$) [$C_{51}H_{98}O_3$, calculé %, C 80,67; H 13,01; $OCH_3$ 4,08; P. M. 759; trouvé %, C 80,75, 80,65; H 12,85, 12,95; $OCH_3$ 3,92, 3,97; P. M. (Rast) 840].

Le spectre infrarouge de cet ester méthylique présente des bandes d'absorption à 2,86 μ (OH); 3,48, 6,84 μ ($CH_2$); 5,82, 7,90, 8,37, 8,57 μ (ester); 6,06 μ ($>C=C<$).

La saponification donne un acide ayant la même apparence physique que l'ester [$C_{50}H_{96}O_3$, calculé %, C 80,57; H 12,98; P. M. 745; trouvé %, C 80,90; H 12,65; P. M. (titrage) 761].

Nous proposons pour cette substance le nom d'*acide nocardique*.

*Mise en évidence de deux doubles liaisons.* — L'hydrogénation quantitative de l'ester méthylique en présence d'oxyde de platine indique la fixation de deux molécules d'hydrogène (calculé pour deux doubles liaisons : 10,4 μl $H_2$; trouvé : 10,9 μl $H_2$). Après recristallisation dans le méthanol on obtient des cristaux incolores : F 64°, $[\alpha]_D + 5^\circ \pm 1^\circ$ ($CHCl_3$) ($C_{51}H_{102}O_3$, calculé %, C 80,30; H 13,38; $OCH_3$ 4,09; trouvé %, C 80,07; H 13,15; $OCH_3$ 3,76).

La saponification donne l'*acide tétrahydronocardique*, F 78-82° [$C_{50}H_{100}O_3$, calculé %, C 80,20; H 13,37; P. M. 749; trouvé %, C 80,23; H 13,35;

P. M. (titrage) 760]. Les deux doubles liaisons de l'acide nocardique sont isolées puisque son spectre ultraviolet ne présente pas d'absorption notable.

*Mise en évidence d'une fonction alcool.* — L'acétylation du nocardate de méthyle par l'anhydride acétique en milieu pyridinique donne le dérivé acétylé. [$C_{53}H_{100}O_4$, calculé %, C 79,5; H 12,5; $OCH_3$ 3,86; $CH_3(CO)$ 1,88; trouvé %, C 80,3; 79,58; H 12,6, 12,30; $OCH_3$ 3,78; $CH_3(CO)$ 2,6]. Le spectre infrarouge de ce composé présente la bande acétyle à 8,09 μ et ne montre plus de bande OH.

La déshydratation du nocardate de méthyle en milieu pyridinique et en présence de chlorure de *p*-toluène sulfonyle donne un composé triéthylénique dont le spectre ultraviolet indique la présence d'une double liaison conjuguée avec le carboxyle ($\lambda_{max}$ 220 mμ dans l'éther, ε 10 000). Le spectre infrarouge indique la disparition de la bande à 2,86 μ (OH) et l'apparition d'une bande d'insaturation à 10,35 μ.

*Pyrolyse.* — La distillation de l'acide nocardique sous 1 mm donne l'acide inchangé, passant à 270-280° (trouvé %, C 80,91; H 12,86). Lorsque la distillation est effectuée sous 30 mm il passe entre 300 et 315° un produit acide cristallisé, qui représente 29 % du composé initial. Après extraction par une solution diluée de soude, puis par l'éther et purification par recristallisations dans le méthanol, le produit fond à 53-55° [$C_{16}H_{32}O_2$, calculé %, C 74,94; H 12,98; P. M. 256; trouvé %, C 74,50; H 12,50; P. M. (titrage) 250]. L'analyse de l'ester méthylique par chromatographie gaz-liquide indique un mélange d'esters des *acides myristique* et *palmitique* dans la proportion 1/2 ou 1/3. L'obtention par pyrolyse de ces deux acides indique la nature *mycolique* [R'—CH(OH)—CH(R")—COOH ([4])] de l'acide nocardique qui doit être un mélange de deux acides, portant en α une chaîne normale $C_{12}H_{25}$ pour l'un, $C_{14}H_{29}$ pour l'autre ([5]) [*voir* formules (I) et (II)].

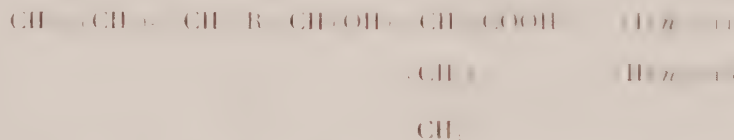
Il est intéressant de constater que l'acide palmitique, acide normal le plus abondant isolé des graisses solubles dans l'acétone ([7]), se retrouve par pyrolyse de l'acide nocardique. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse de Asselineau et Lederer ([6]) sur la biogénèse des acides mycoliques qui vient d'être confirmée expérimentalement dans le cas de l'acide corynomycolique ([8]).

*Oxydation chromique.* — La position en β de l'hydroxyle de l'acide nocardique est confirmée par oxydation chromique ménagée du tétrahydronocardate de méthyle qui fournit un β-cétoester. Cet ester est purifié par chromatographie et fond alors à 72° [$C_{51}H_{100}O_3$, calculé %, C 80,45; H 13,24; trouvé %, C 80,94; H 13,19; spectre ultraviolet : bande à 260 mμ (dans l'éther), ε = 550; spectre infrarouge : bandes à 5,77 μ 5,82, 8,38, 8,59 μ; disparition de la bande —OH à 2,86 μ]. La saponification du cétoester donne un composé neutre. L'acide a donc été décarboxylé au cours de la saponification, ce qui prouve que l'ester était β-cétonique. La cétone est recristallisée dans le benzène et fond à 91° ($C_{49}H_{98}O$,

calculé %, C 83,68; H 14,05; trouvé %, C 83,41; H 13,83). Le spectre infrarouge présente une bande à 5,80 μ.

*Ozonisation.* — L'ozonisation du nocardate de méthyle en solution dans $CCl_4$ et la coupure oxydative de l'ozonide formé donnent un mélange d'acides extraits par la soude. L'entraînement à la vapeur d'eau permet d'isoler un acide volatil identifié à l'*acide pélargonique* ($C_9H_{18}O_2$, calculé %, C 68,31; H 11,47; trouvé %, C 68,15; H 11,79). La chromatographie sur colonne d'acide silicique imprégné de soude méthanolique selon Vandenheuvel et Hayes [9] donne un seul pic pour l'acide inconnu et pour son mélange avec l'acide pélargonique authentique (volume de rétention : 60 ml). La présence d'acide pélargonique dans les produits d'ozonisation précise la position de l'une des doubles liaisons de l'acide nocardique. Les acides non volatils forment un mélange complexe. Les premiers résultats semblent indiquer l'absence d'acides dicarboxyliques, ce qui pourrait s'expliquer par l'existence d'une ramification sur l'un des atomes de carbone éthylénique; ceci serait en accord avec la valeur de C—$CH_3$ trouvée pour l'acide tétrahydronocardique [3 (C) $CH_3$, calculé %, 6,00; trouvé %, 4,40].

*Conclusions.* — Ces résultats permettent de proposer une structure partielle pour l'acide nocardique. C'est un mélange des deux acides (I) et (II) :



où R est un radical monoéthylénique $C_{24}H_{47} \pm 3CH_2$ qui contient une ramification.

Les acides nocardiques représentent un nouveau type d'acides mycoliques ayant une position intermédiaire entre les acides mycoliques à 32 atomes de carbone de *Corynebacterium diphteriæ* et les acides mycoliques de plus de 80 atomes de carbone des Mycobactéries [10].

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) M. GUINAND, G. MICHEL et E. LEDERER, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 848.

(2) La souche de *Nocardia astéroïdes* nous a été donnée par le Docteur J. Freund (Bethesda).

(3) Pour le fractionnement des extraits éthéro-alcooliques en graisses solubles dans l'acétone, cires A et phosphatides, *voir* J. ASSELINEAU et E. LEDERER, *Prog. Chim. Subst. Org. Nat.*, 10, 1953, p. 170-273.

(4) Pour la chimie des acides mycoliques, *voir* (6).

(5) Nous continuerons à appeler « acide nocardique » le mélange des deux acides; ils n'ont pu être séparés, car ils ne semblent différer que par la longueur de la substitution en α.

(6) J. ASSELINEAU et E. LEDERER, *Ciba Found Symposium Exp. Tuberc.*, 14, 1955.

(7) G. M. MICHEL et C. BORDET, Résultats inédits.

(8) H. GASTAMBIDE-ODIER et E. LEDERER, *Nature*, 184, 1959, p. 1563.

(9) F. A. VANDENHEUVEL et E. R. HAYES, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 960.

(10) Ce travail a bénéficié d'une subvention du National Institute of Allergy and Infectious diseases (Grant n° E 28-38).

(*Laboratoire de Chimie biologique, Faculté Catholique des Sciences,* 25, *rue du Plat, Lyon,* 2e; *Institut de Biologie physicochimique,* 13, *rue Pierre-Curie, Paris,* 5e.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Étude comparée de l'action de trois lysozymes d'origine différente sur* Bacillus megatherium *et* Micrococcus lysodeikticus. Note de M[lle] **Simone Zuili** et M. **Pierre Jollès**, transmise par M. Jacques Duclaux.

L'action de trois lysozymes d'origine différente sur deux substrats purifiés a été comparée du point de vue quantitatif. Un même disaccharide a pu être mis en évidence par action des trois lysozymes sur l'un des substrats.

Divers travaux ont montré que les lysozymes, enzymes lysants des suspensions de *Micrococcus lysodeikticus*, stables à la chaleur en milieu acide et labiles en milieu alcalin (1), pouvaient provenir de sources très variées. Leur présence a été mise en évidence chez de nombreux vertébrés (2), chez certains invertébrés (1), certaines bactéries (3) et même chez les végétaux (4).

Certains de ces lysozymes ont été obtenus à l'état chromatographiquement pur, en particulier le lysozyme du blanc d'œuf de poule (5) de la rate de chien (6) et de l'Annélide *Nephthys hombergi* (7).

Une première hypothèse avait été formulée, reliant l'activité biologique de ces lysozymes à une certaine identité de leur structure. Or, les divers travaux portant sur l'analyse en acides aminés de ces enzymes (7) ont montré qu'ils diffèrent nettement les uns des autres dans leur composition quantitative. De même, les résultats de recherches sur leur structure (8), (9) n'ont pas permis de localiser des séquences identiques comme cela a été fait dans le cas des ribonucléases (10).

On sait depuis 1940 (11) que le lysozyme d'œuf de poule, par action sur les micro-organismes ou sur leur paroi cellulaire, donne naissance à des substances pouvant être dosées par la réaction de Morgan-Elson (12) spécifique des N-acétylhexosamines.

Les travaux qui ont été faits en vue d'éclaircir le mécanisme d'action du lysozyme ont porté sur des bactéries très variées (13) mais toutes les expériences ont mis en œuvre le lysozyme d'œuf de poule seul.

Il nous a semblé intéressant :

1° de mesurer les proportions des substances positives au réactif de Morgan-Elson, libérées au cours de la lyse de deux substrats bactériens par trois lysozymes d'origine différente;

2° de caractériser certains fragments dialysables formés à partir de ces substrats.

1. *Etude quantitative de l'action de trois lysozymes sur deux substrats bactériens.* — On sait que l'action enzymatique des lysozymes sur les mucopolysaccharides donne naissance à des sucres réducteurs et des sucres aminés. Notre étude a porté plus particulièrement sur la mesure

des sucres aminés libérés [12] en fonction du temps et à température constante.

Les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

*Pourcentage de sucres aminés libérés en fonction du temps par action de trois lysozymes* (50 µg) *sur* 5 mg *de poudre acétonique* [14] *de* Micrococcus lysodeikticus.

(Température = 20°.)

| | Temps (mn). | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 15. | 30. | 60. | 120. | 240. |
| Lysozymes extraits de : | | | | | |
| Œuf de poule ............ | 2.9 | 5.1 | 7.2 | 8.7 | 8.9 |
| *Nephthys hombergi* ....... | 6.7 | 8 | 7.3 | 8.9 | 8.6 |
| Rate de chien............ | 1.4 | 3.1 | 4.4 | 7.6 | 8.5 |

TABLEAU II.

*Pourcentage de sucres aminés libérés en fonction du temps par action de trois lysozymes* (10 µg) *sur* 1 mg *de membranes isolées* [15]. [16] *de* Bacillus megatherium.

(Température = 37°.)

| | Temps (h). | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 2. | 4. | 16. | 24. |
| Lysozymes extraits de : | | | | |
| Œuf de poule ............ | 1.4 | 2.8 | 10.8 | 12.8 |
| *Nephthys hombergi* ....... | 2.3 | 6 | 8.5 | 9.6 |
| Rate de chien............ | 1.2 | 2.8 | 6 | 6.4 |

Nous pouvons observer d'après ces tableaux que dans les premiers temps de la réaction de lyse le lysozyme de *Nephthys hombergi* agit le plus rapidement et son action aboutit assez vite à un palier. Le lysozyme de rate de chien semble agir le moins rapidement. Dans le cas des membranes purifiées de *B. megatherium*, les temps de réaction sont beaucoup plus longs que pour *M. lysodeikticus*. Ceci vérifie la moins grande sensibilité de *B. megatherium* vis-à-vis du lysozyme et nous permet de différencier beaucoup plus nettement l'activité des trois lysozymes utilisés.

2. *Caractérisation de fragments dialysables libérés par les lysozymes à partir de* Micrococcus lysodeikticus. — Salton [17] et Perkins [18] avaient pu mettre en évidence l'apparition d'un disaccharide acide composé de glucosamine et d'acide muramique en faisant agir du lysozyme d'œuf sur *M. lysodeikticus*, *B. megatherium* et *S. lutea*.

Utilisant *M. lysodeikticus* comme substrat et nos trois lysozymes, nous avons vérifié ce fait pour le lysozyme d'œuf et constaté que ce disaccharide apparaissait aussi dans le cas où les lysozymes utilisés sont ceux de *Nephthys*

*hombergi* et de rate de chien. Ce disaccharide isolé des fractions dialysables et caractérisé par diverses électrophorèses a été analysé après hydrolyse chlorhydrique (HCl 2N, 4 h, 110°), par passage sur une colonne composée de Norit A et de Célite ([19]). Dans les trois cas nous avons pu séparer deux pics élués, le premier par l'eau distillée, le second par une solution alcoolique à 5 %. Le spectre des colorations obtenu ([20]) par dosage suivant Morgan-Elson a confirmé que le premier pic ayant un maximum à 530 mμ était la glucosamine et le second dont le maximum se trouve à 510 mμ était de l'acide muramique.

Comme le disaccharide isolé n'est pas sensible au réactif à la ninhydrine avant hydrolyse, on peut penser qu'il s'agit de sucres aminés N-acétylés. Toutes ces expériences semblent montrer que les lysozymes d'origine différente se distinguent non seulement par leur composition en acides aminés, mais encore par leur action sur divers substrats, tout au moins en ce qui concerne la vitesse d'apparition des groupements « hexosamines » ([12]). Par contre, ces mêmes lysozymes après action sur *M. lysodeikticus* donnent naissance à un même saccharide composé de N-acétylglucosamine et d'acide N-acétylmuramique. Nous nous proposons de poursuivre l'étude comparée des fragments obtenus par action de ces lysozymes sur divers substrats purifiés.

(1) P. JOLLÈS, J. JOLLÈS-THAUREAUX et C. FROMAGEOT, *C. R. Soc. Biol.*, 151, 1957, p. 1368.

(2) *Lysozyme, a review*, Armour and Co, Chicago, 9, Ill., septembre 1952.

(3) M. H. RICHMOND, *Biochim. Biophys. Acta*, 33, 1959, p. 78.

(4) E. L. SMITH, J. R. KIMMEL, D. M. BROWN et E. O. P. THOMPSON, *J. Biol. Chem.*, 215, 1955, p. 67.

(5) M. H. TALLAN et W. H. STEIN, *J. Biol. Chem.*, 200, 1953, p. 507.

(6) P. JOLLÈS et C. FROMAGEOT, *Biochim. Biophys. Acta*, 19, 1956, p. 91.

(7) P. JOLLÈS et S. ZUILI, *Biochim. Biophys. Acta*, 39, 1960, p. 212

(8) P. JOLLÈS et J. JOLLÈS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1933.

(9) P. JOLLÈS et M. LEDIEU, *Biochim. Biophys. Acta*, 36, 1959, p. 284.

(10) C. B. ANFINSEN, S. E. G. AQVIST, J. P. COOKE et B. JÖNSSON, *J. Biol. Chem.*, 234, 1959, p. 1118.

(11) L. A. EPSTEIN et E. CHAIN, *Brit. J. Exptl. Path.*, 21, 1940, p. 339.

(12) W. T. J. MORGAN et L. A. ELSON, *Biochem. J.*, 28, 1934, p. 988.

(13) M. R. J. SALTON, *J. Gen. Microbiol.*, 18, 1958, p. 481.

(14) H. FRAENKEL-CONRAT, *Arch. Biochem. Biophys.*, 27, 1950, p. 109.

(15) M. R. J. SALTON, *Biochim. Biophys. Acta*, 10, 1953, p. 512.

(16) C. S. CUMMINS et H. HARRIS, *J. Gen. Microbiol.*, 14, 1956, p. 583.

(17) M. R. J. SALTON, *Biochim. Biophys. Acta*, 22, 1956, p. 495.

(18) H. R. PERKINS, *Biochem. J.*, 74, 1960, p. 182-186.

(19) H. R. PERKINS et M. J. ROGERS, *Biochem. J.*, 72, 1959, p. 647.

(20) R. E. STRANGE et L. H. KENT, *Biochem. J.*, 71, 1959, p. 333.

*(Laboratoire de Chimie biologique, Faculté des Sciences, Paris.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Substitution totale de l'o-, m-, p-fluorophénylalanine ou β-2-thiénylalanine à la phénylalanine dans la phosphatase alcaline d'*Escherichia coli. Note (*) de M. **Roger L. Munier**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Un mutant d'*E. coli*, incapable de synthétiser la phénylalanine, peut synthétiser en présence d'*o*-, de *m*-, de *p*-fluorophénylalanine ou de β-2-thiénylalanine de la phosphatase alcaline dont toutes les phénylalanines sont remplacées par un analogue structural de la phénylalanine.

On sait que la biosynthèse des protéines peut se poursuivre en présence d'analogues structuraux de la phénylalanine (Phe) ([1]) qui cependant sont inhibiteurs de la multiplication cellulaire. Les analogues [*p*-fluorophénylalanine (*p*-F-Phe), β-2 thiénylalanine (β-2-Thiala) ([2]), *o*-fluorophénylalanine (*o*-F-Phe), *m*-fluorophénylalanine (*m*-F-Phe) ([3])] s'incorporent dans les protéines synthétisées dans ces conditions. En outre, lorsque la croissance a lieu en présence de β-2-Thiala, la synthèse constitutive et induite de certaines enzymes, et en particulier de la β-galactosidase, est totalement inhibée ([1]). Le problème du mode d'action de ces analogues, qui sans inhiber totalement la biosynthèse des protéines empêchent la synthèse de certaines protéines actives, se posait.

Nous nous proposons d'étudier ici, avec une souche d'*E. coli* ne pouvant synthétiser la phénylalanine, l'effet du remplacement de cet aminoacide par ses analogues structuraux sur la biosynthèse d'une enzyme, la phosphatase alcaline ([4]). On sait que cette enzyme n'est synthétisée par *E. coli* qu'en absence de phosphate ([5]). Elle ne préexiste donc pas dans une suspension d'*E. coli* cultivé au préalable dans un milieu contenant du phosphate ([2]) puis lavé et remis en suspension dans un milieu sans phosphate ([6]) ni phénylalanine.

Si à une suspension d'*E. coli* ainsi préparée on ajoute de la phénylalanine, on observe une *synthèse de phosphatase alcaline qui est linéaire en fonction du temps*. Lorsqu'on remplace la phénylalanine par ses analogues (*o*-, *m*-, *p*-F-Phe, β-2-Thiala), on observe également une synthèse linéaire de phosphatase alcaline tandis qu'en absence de phénylalanine ou d'analogues il ne se forme pas de quantité mesurable de phosphatase alcaline (*fig.* 1). Les analogues structuraux de la phénylalanine peuvent donc se substituer à celle-ci pour la biosynthèse de la phosphatase alcaline. On observe cependant que les vitesses de synthèse de la phosphatase mesurées en présence de phénylalanine ou de ses analogues structuraux (à concentrations égales) sont fort différentes. Que signifient ces différences d'efficacité des divers analogues d'un même aminoacide naturel dans la synthèse d'une enzyme ?

Lorsqu'on fait varier la concentration en analogue, on observe pour

chacun d'entre eux une vitesse maximale ([7]) de synthèse (à saturation en aminoacide) et l'on constate que ces vitesses maximales, différentes d'un analogue à l'autre (tableau I), décroissent dans l'ordre : Phe, *m*-F-Phe, *p*-F-Phe, β-2-Thiala. On constate également que l'affinité apparente pour le système synthétisant la phosphatase est plus faible pour les analogues structuraux que pour la phénylalanine. Pour ceux-ci, en effet, la vitesse de synthèse de l'enzyme (unités d'enzyme synthétisées par heure) augmente avec la concentration en analogue (*voir* par exemple, *fig.* 2 dans le cas de la *m*-F-Phe), tandis que pour la phénylalanine, la vitesse de synthèse est pratiquement indépendante de la concentration.

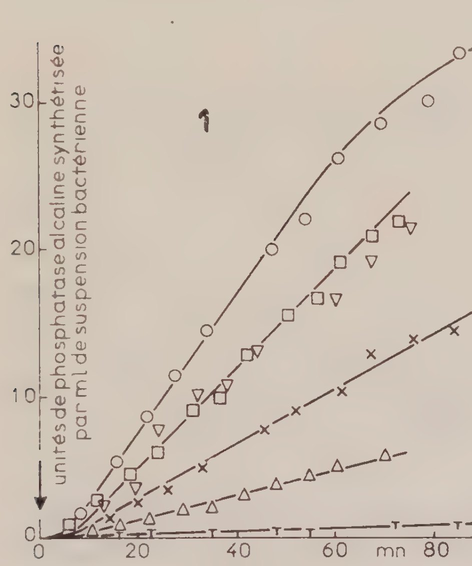



Fig. 1.

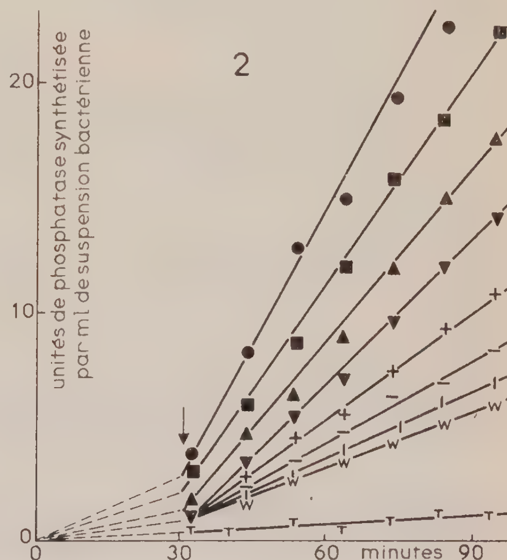



Fig. 2.

*Synthèse « linéaire » de la phosphatase alcaline pendant l'aération* (↓) *sur milieu sans phosphate, chez le mutant d'*E. coli (ne pouvant pas synthétiser la phénylalanine).

Fig. 1. — *En présence de phénylalanine* (○) *ou de ses analogues structuraux :* (*o*-F-Phe : ×; *m*-F-Phe : ▽; *p*-F-Phe : □; β-2-Thiala : △) (L) 0,25.10⁻² M.

Fig. 2. — *En présence de diverses concentrations* [1 250 (●), 250 (■), 75 (▲), 50 (▼), 8,5 (+), 5 (—), 3,3 (|), 2,5 (w).$10^{-6}$ M] *de* (L) *m*-F-Phe. [Milieu minéral I + maltose 3 °/₀₀; 37° C; *E. coli* 83,5 prélevé en phase exponentielle de croissance sur milieu riche en phosphate, lavé trois fois avec milieu minéral I; masse bactérienne initiale 106 μg poids sec/ml; expériences témoins sans analogue et sans phénylalanine (T)].

Deux hypothèses, d'ailleurs non exclusives l'une de l'autre, pourraient permettre d'interpréter ces résultats : 1° que l'enzyme synthétisée aux dépens d'analogues structuraux présente une activité spécifique moléculaire différente de l'enzyme normale; 2° que les analogues structuraux se comportent d'une façon différente de la phénylalanine comme précurseurs de la phosphatase alcaline.

Le fait que l'affinité apparente des analogues structuraux pour le sys-

tème formateur de phosphatase est plus faible que celle de la phénylalanine justifie la deuxième hypothèse. Ceci n'exclut pas la première, qui permettrait de rendre compte du fait que, même à saturation en aminoacide, la vitesse de synthèse de l'enzyme aux dépens des analogues structuraux soit plus faible qu'en présence de phénylalanine. Toutefois, dans des essais préliminaires, nous avons comparé des échantillons d'enzyme préparés en présence de phénylalanine ou d'analogues structuraux et nous avons constaté qu'ils présentaient des propriétés similaires en ce qui concerne en particulier la constante d'affinité pour leur substrat [*p*-nitrophénylphosphate (*p*-NPP); $1/k_m = 2,8.10^4\ M^{-1}$ (7)]. L'isolement et l'étude des enzymes modifiées permettra sans doute de justifier ou d'infirmer la première hypothèse (8).

Tableau I.

*Vitesses de synthèse de la phosphatase alcaline normale et des phosphatases dont toutes les phénylalanines sont remplacées par un analogue.*

| (L) Aminoacides. | Phe. | *m*-F-Phe. | *p*-F-Phe. | β-2-Thiala. |
|---|---|---|---|---|
| Vitesses maximales de synthèse (*)... | **400** | **230** | **190** | **62.5** |
| | ($\leq 2.10^{-6}$ M) | ($\geq 0,125.10^{-2}$ M) | ($\geq 0,25.10^{-2}$ M) | ($\geq 0,25.10^{-2}$ M) |
| Vitesses maximales relatives....... | 100 | 57 | 47 | 15 |

(*) Unités de phosphatase synthétisées par heure et par milligramme (poids sec) d'*E. coli* S3,5 (milieu I + maltose 3 ‰ + (L) aminoacides aux concentrations indiquées).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) G. N. Cohen et R. L. Munier, *Biochim. Biophys. Acta*, 31, 1959, p. 347.

(2) R. L. Munier et G. N. Cohen, *Biochim. Biophys. Acta*, 21, 1956, p. 592; 31, 1959, p. 378.

(3) R. L. Munier, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1870.

(4) Mesure de la phosphatase (38° C, 4 100 Å) par le *p*-nitrophénol formé (*p*-NPP $2,24.10^{-3}$ M, tampon tri (hydroxyméthyl) amino-méthane-HCl 0,2 N, pH 8,2); une unité d'enzyme hydrolyse 1 mμmole de *p*-NPP/mn.

(5) A. M. Torriani et C. Levinthal, *Biochim. Biophys. Acta*, 38, 1960, p. 460, 472.

(6) Milieu I : acide citrique, 10,5 g; $(NH_4)_2SO_4$, 2 g; $MgSO_4$, $7H_2O$, 0,2 g; $FeSO_4$, $7H_2O$, 0,0005 g; lessive de potasse 36° Bé, 5 ml; tri (hydroxyméthyl) amino-méthane q. s. p. pH 7,0; eau q. s. p. 1 000 ml.

(7) Lineweaver et D. Burk, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 658.

(8) Ce travail entre autres, a bénéficié du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund » et de la « National Science Foundation » des États-Unis.

(*Service de Biochimie cellulaire, Institut Pasteur, Paris.*)

BIOCHIMIE. — *Effets d'un analogue de base nucléique sur la biosynthèse de protéines bactériennes. Changements de la composition globale des protéines.* Note (*) de MM. **Shiro Naono** et **François Gros**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

La présence d'un analogue de base pyrimidique, le 5-fluoro-uracile, dans des cultures d'*Escherichia coli* et de *Bacillus megatherium* modifie de façon élective l'incorporation de certains acides aminés : proline, tyrosine, arginine, dans les protéines synthétisées par ces organismes.

On sait que certains analogues de bases puriques ou pyrimidiques peuvent remplacer leurs homologues naturels dans l'acide ribonucléique (ARN). Cette substitution offrait donc une possibilité de préciser le rôle de l'ARN dans la synthèse des protéines en examinant si les types de protéines synthétisées, leur composition en aminoacides ou leur séquence peptidique, dépendent de la composition en bases de cet acide nucléique.

Ce problème a été abordé en étudiant les effets métaboliques d'un analogue pyrimidique, le 5-fluoro-uracile (5-FU), capable de remplacer l'uracile de l'ARN dans de fortes proportions, mais incapable de s'incorporer dans l'acide désoxyribonucléique (ADN). L'addition de 5-FU dans une culture exponentielle d'*E. coli* en milieu minéral modifie presqu'immédiatement le taux de croissance. L'accroissement de densité optique en fonction du temps devient d'emblée linéaire et cesse après une augmentation de 50 à 75 % de la masse initiale. Dans ces conditions, les bactéries ne synthétisent qu'une très faible quantité d'acide désoxyribonucléique (ADN) mais accumulent un ARN « modifié » ainsi que des protéines. Par contre, l'accroissement d'activité de la β-galactosidase (souche inductible (1), (2), (3) ou constitutive (1) est d'emblée presqu'entièrement inhibé.

Les protéines de bactéries traitées par le 5-FU et marquées par incorporation de $^{35}S$ ont été soumises à une analyse préliminaire par chromatographie sur colonne de cellulose activée (DEAE). Le diagramme d'élution obtenu [en tampon Tri(hydroxyméthyl)aminométhane-acétate, pH 7,7] est très voisin du diagramme de protéines normales. Ainsi les mêmes familles de protéines semblent être formées en présence comme en absence d'analogues. Pourtant la composition globale des protéines en aminoacides apparaît électivement modifiée chez les bactéries traitées, comme l'indique la mesure des taux relatifs d'incorporation de divers aminoacides radioactifs, chez *E. coli* ou chez *B. megatherium.* En effet, sur 12 aminoacides essayés (tableau I) seules la proline, la tyrosine et l'arginine présentent des taux d'incorporation différents, en présence de 5-FU, de ceux observés en absence d'analogue. Selon les espèces bactériennes, on observe une diminution de 20 à 30 % pour la proline et la tyrosine, et une augmentation de 20 à 50 % pour l'arginine, variations non impu-

tables, ainsi que nous l'avons vérifié, à des effets sur la perméation de ces aminoacides. Ceci traduit donc une diminution spécifique des teneurs absolues en proline et en tyrosine et une élévation de la teneur absolue en arginine, dans les protéines formées par les bactéries en présence d'analogue.

TABLEAU I.

*Influence du 5-fluoro-uracile sur les taux d'incorporation relatifs de divers aminoacides dans les protéines, sur leur fixation à l'ARN chez* E. coli *ou* B. megatherium.

Cultures en milieu minéral additionné de glucose, densité de la population au moment des additions d'aminoacides (avec ou sans 5-FU) : 200 μg/ml. Concentration en aminoacides : $3.10^{-4}$ M; radioactivité spécifique : 0,1 μc/ml; quantité de 5-FU : 10 μg/ml. Température : 37°C.

| | Pourcentages d'inhibition. | | |
|---|---|---|---|
| | *E. Coli* ML 308. | | *B. megatherium* M. B. |
| Aminoacides. | Protéines. | ARN. | Protéines. |
| Proline | +27,5 | +30 | +32 |
| Tyrosine | +20 | +52 | +50 |
| Phénylalanine | — 3 | + 2 | + 5 |
| Tryptophane | — 5 | – | – |
| Méthionine | — 4 | + 5 | – |
| Cystine | [illegible] | | |
| Valine | — 3 | – | |
| Leucine | + 8 | zéro | – |
| Isoleucine | — 7 | – | |
| Arginine | —20 | + 2 | —29 |
| Histidine | — 5 | – | – |
| Aspartate | —10 | – | – |

En ce qui concerne le mécanisme susceptible d'expliquer les effets métaboliques du 5-FU, nous avons observé que ceux-ci se manifestaient même en présence de thymidine capable de restaurer la synthèse de l'ADN qui, rappelons-le, est normalement empêchée par l'analogue. Ceci permet d'exclure une influence sur la synthèse de l'ADN comme cause des changements de la composition globale en aminoacides. Par ailleurs, les divers effets produits par l'analogue tant sur la croissance, sur les synthèses d'enzymes que sur l'incorporation de proline, se manifestent presque d'emblée. On est donc conduit à les interpréter par une altération de structure d'une ou de plusieurs fractions d'ARN rapidement renouvelables, c'est-à-dire distinctes de l'ARN lié au microsome (RNAP), qui constitue la majorité de l'ARN centrifugeable en 2 h à 100 000 g et dont on connaît la complète stabilité métabolique. Nous avons constaté précisément que, parmi les fractions d'ARN synthétisées en présence de 5-FU, 3 au moins sont le siège d'un renouvellement métabolique rapide encore que partiel. Il s'agit du SARN, de la fraction d'ARN sédimentable à 20 000 g pendant 20 mn (ARNa), et d'une fraction soluble partiellement sédimen-

table en 2 h à 105 000 g (ARNb). Ainsi, lorsque des bactéries sont marquées par incorporation soit de 5-FU $^{14}C$ soit d'un mélange de guanine $^{14}C$ et de 5-FU $^{12}C$ puis lavées et transférées dans un milieu renfermant soit un excès d'uracile $^{12}C$ (1er cas), soit d'uracile $^{12}C$ et de guanine $^{12}C$ (2e cas), la croissance dans ce nouveau milieu s'accompagne d'une forte diminution des radioactivités spécifiques dans les trois fractions précédemment décrites. Les diminutions de radioactivité spécifiques compte tenu du facteur de dilution par néosynthèse, sont pour le SRNA, le RNAa, le RNAb et le RNAP respectivement, de 27,5, 44,5, 29,0 et 3,0%, après 120 mn à 20° C (marquage préalable par la guanine $^{14}C$).

On est donc conduit à penser que l'analogue pyrimidique modifierait la composition des protéines en aminoacides soit en interférant avec la fixation d'acides aminés activés sur le SARN soit en affectant le transfert d'acides aminés « libres » ou liés au SARN, sur une matrice composée d'un ARN à haut poids moléculaire, distinct de l'ARN particulaire classique (exemple : fractions ARNa ou ARNb). A cet égard, il importe de souligner (tableau I) qu'il existe une concordance frappante entre les effets exercés par l'analogue sur l'incorporation de la proline et de la tyrosine dans les protéines et sur la fixation des mêmes aminoacides sur l'ARN total, isolé selon une technique précédemment décrite [4].

Des expériences en cours devraient permettre de préciser l'étape qui, lors du transfert des aminoacides sur les diverses fractions d'ARN, est directement implicable dans les effets métaboliques du 5-FU.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) A. B. PARDEE, Communication personnelle, 1958.

(2) J. HOROWITZ et E. CHARGAFF, *Nature*, 184, 1959, p. 1213.

(3) J. HOROWITZ, J. J. SAUKONEN et E. CHARGAFF, *Biochim. Biophys. Acta*, 29, 1958, p. 223.

(4) S. LACKS et F. GROS, *J. Mol. Biol.*, 1, 1959, p. 301.

(5) Ce travail a bénéficié entre autres du soutien du « Jane Coffin Childs Memorial Fund », de la « National Science Foundation » et du Commissariat à l'Énergie Atomique.

PHARMACOLOGIE. — *Mécanisme de l'effet hypotenseur de la morpholinéthylmorphine. Apparition de tachyphylaxie.* Note (*) de M. **Raymond Cahen**, présentée par M. René Souèges.

La morpholinéthylmorphine exerce une action hypotensive non cholinergique qui résulte partiellement d'une vasodilatation périphérique. L'injection répétée donne lieu à tachyphylaxie après injection intraveineuse mais non intra-artérielle.

Chabrier, Giudicelli et Thuillier [1] ont établi la similitude des effets pharmacologiques de la morpholinéthylmorphine (M.E.M.) et ceux de la codéine. Nous avons repris l'étude cardiovasculaire de M.E.M. comparativement à celle de la morphine.

Matériel et méthode. — L'effet tensionnel de M.E.R. a été étudié par la méthode classique sur 15 chiens des deux sexes, d'un poids variant entre 7 et 18 kg, anesthésiés au pentobarbital et non soumis à la respiration artificielle. L'expérimentation terminée, on a pu, après suture de la plaie et traitement antibiotique, réutiliser les animaux à une semaine d'intervalle, afin d'étudier sur le même chien, l'effet soit de l'atropine soit d'une double vagotomie. Sur six autres chiens anesthésiés au chloralose, l'effet vasodilatateur périphérique a été étudié par la perfusion de la patte isolée du chien selon la méthode de Binet et Burnstein [2].

Résultats. — 1° *Effet tensionnel sur le Chien normotensif.* — Sur sept chiens, M.E.M. injectée à la dose de 4 mg/kg par voie intraveineuse exerce une hypotension dont la durée d'action est prolongée. Après un temps de latence de 20 à 30 s, on note une chute de la pression initiale, carotidienne ou fémorale qui varie entre 85 et 91 % de la valeur initiale, se maintenant à ce niveau pendant 20 à 30 mn et ne revenant à la normale qu'après 60 à 90 mn.

2° *Apparition de tachyphylaxie.* — Après le retour à la normale, une seconde injection de la même dose produit une hypotension moins accusée. La figure 1 illustre une telle expérience. L'injection d'une troisième dose répétée le même jour, après 6 h, produit une tachyphylaxie, complète. Sur deux chiens, on observe une tachyphylaxie croisée entre M.E.M. (4 mg/kg intraveineuse) et le dérivé histaminogène 48/80 de Dews [3] injecté à la dose de 0,2 mg/kg.

3° *Effet cholinergique.* — Le phénomène de tachyphylaxie, interférant avec les méthodes permettant d'élucider le mécanisme de l'effet hypotenseur, rend nécessaire, soit d'utiliser d'autres animaux, soit, de préférence, d'utiliser à nouveau les mêmes chiens après une semaine d'intervalle. La comparaison de l'effet hypotenseur de M.E.M. sur le Chien normal et sur quatre chiens bi-vagotomisés au cou, montre que l'effet hypotenseur de M.E.M. n'est pas sensiblement modifié par la vagotomie (*fig.* 1). De même, l'injection intraveineuse chez deux autres chiens de 2 mg/kg de

sulfate d'atropine qui bloque complètement l'effet hypotenseur et cardiaque de 4 μg d'acétylcholine ne modifie pas l'effet hypotenseur et cardiaque de M.E.M. Des résultats analogues ont été obtenus avec la morphine chez trois chiens dont l'effet hypotenseur n'est pas diminué par vagotomie, chez trois chiens dont l'effet hypotenseur n'est pas modifié par atropinisation. Ainsi l'effet hypotenseur de M.E.M. n'est pas de nature cholinergique.

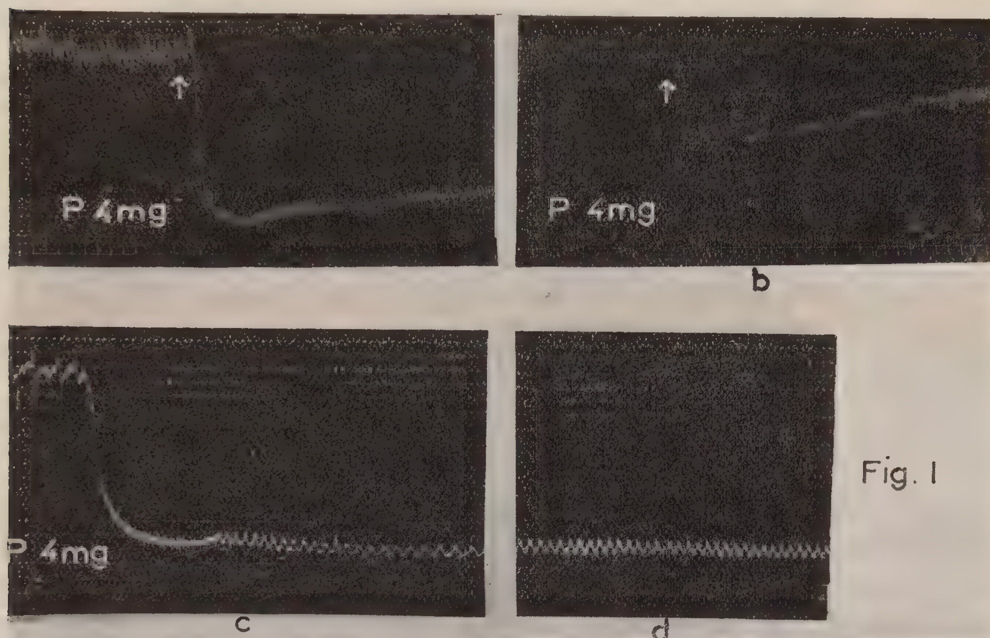



Fig. 1. — Effet vasculaire chez le Chien.
Apparition de tachyphylaxie. Effet de la bi-vagotomie.

Tracé *a* : En P, première administration de 4 mg/kg de M. E. M. par voie intraveineuse.
» *b* : En P, administration répétée de la même dose sur le même Chien à 3 h d'intervalle. *De haut en bas,* tracés de la pression artérielle en centimètres de mercure. Temps en 10 s. Chien mâle, 8 kg.
» *c* : En P, administration de 4 mg/kg de M. E. M. chez le même Chien bi-vagotomisé au cou.
» *d* : Effet noté après 10 mn.

4° *Effet périphérique vasculaire.* — La méthode de Binet et Burnstein [2], qui permet d'établir l'effet vasomoteur par enregistrement du tonus vasculaire au niveau de la patte isolée, a été utilisée sur six chiens des deux sexes anesthésiés au chloralose, d'un poids variant entre 5 et 14 kg. L'injection de 2 mg de M.E.M., dissous dans un volume de 0,2 ml directement dans la partie aspirante du caoutchouc de l'appareil de Jouvelet, a, dans tous les cas, amené une chute de la pression de perfusion au niveau de la patte non énervée, variant entre 50 et 110 mm de mercure, ce qui dénote un effet vasodilatateur. Lorsque la chute de la pression de perfusion était modérée,

elle n'entraînait aucune chute de pression carotidienne (*fig.* 2). Lorsque, dans deux cas, l'effet vasodilatateur de la patte était très important, il entraînait également une hypotension carotidienne.

5° *Absence de tachyphylaxie.* — L'injection de M.E.M. dans la partie aspirante du caoutchouc de l'appareil de Jouvelet, répétée 4 fois de suite à 20 mn d'intervalle, exerce toujours le même effet vasodilatateur et ne donne pas lieu à un phénomène de tachyphylaxie.




Fig. 2. — Effet vasculaire périphérique sur la patte perfusée de Chien.

Chien chloralosé ♂, 13 kg. Débit de perfusion 45 ml/mn. *De haut en bas*, temps en 30 s. Pp, pression dans les vaisseaux perfusés; PA, pression carotidienne; *ac*, injection de 1 μg d'acétylcholine. En m. e. m., injection dans la partie aspirante du caoutchouc de 2 mg de M. E. M.

Conclusions. — La morpholinéthylmorphine exerce une action hypotensive non cholinergique qui résulte partiellement d'une vasodilatation périphérique. L'injection répétée donne lieu à tachyphylaxie après injection veineuse mais non par injection artérielle. L'action hypotensive de la morpholinéthylmorphine apparaît plus intense et plus durable chez le Chien que celle de la morphine.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) P. Chabrier, R. Giudicelli et P. Thuillier, *Ann. Pharm.*, 8, 1950, p. 261.

(2) L. Binet et M. Burnstein, *Comptes rendus*, 221, 1945, p. 197.

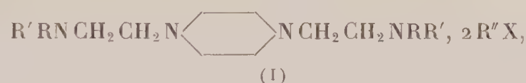
(3) P. B. Dews, A. L. Wnuck, R. V. Fanelli, A. E. Light, J. A. Tornaben, S. Norton, S. Ellis et E. J. de Beer, *Pharm. Exp. Ther.*, 107, 1953, p. 1.

(*Laboratoire de Pharmacologie, 1, rue Georges-Médéric, Maisons-Alfort, Seine.*)

PHARMACODYNAMIE. — *Sur de nouveaux dérivés de la pipérazine doués d'activité curarimimétique.* Note (*) de MM. **René Hazard, Jean Cheymol, Pierre Chabrier, Alès Sekera** et **François Bourillet**, présentée par M. Léon Binet.

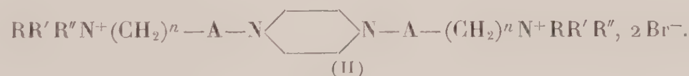
Les auteurs décrivent la préparation de nouveaux dérivés de la pipérazine et étudient leurs propriétés curarimimétiques. Parmi les huit composés étudiés, deux d'entre eux se distinguent par l'intensité de leur activité curarisante et leur index thérapeutique particulièrement favorable.

Dans des Mémoires antérieurs ([1]), ([2]), ([3]) nous avons décrit des dérivés de la pipérazine de formule générale (I) et étudié les variations de leurs propriétés curarimimétiques selon la nature des radicaux. R, R′, R″.



un produit le bis-(chlorobenzylate de diéthylaminoéthyl) pipérazine ou 343 HC a été retenu en raison de l'intensité de son activité curarimimétique jointe à son coefficient thérapeutique particulièrement favorable.

Nous nous sommes proposés de préparer de nouveaux dérivés de la pipérazine de formule générale (II) dans lesquels : $n$ varie de 1 à 3; $R = R' = —CH_3$ ou $— C_2H_5$ : $R''=—CH_3$ ou $—C_2H_5$ ou $—CH_2C_6H_5$; A = CO ou OCO ou NHCO.



Les techniques utilisées pour la préparation de ces composés varient selon la nature de A. Si A = CO, la méthode mise en œuvre est la suivante :

1.4-*bis-(halogénoalcanoyl) pipérazine* (III) s'obtiennent par action d'un chlorure d'acide halogéné sur la pipérazine en milieu aqueux ou organique en présence d'un accepteur de proton (alcali-carbonate ou bicarbonate alcalin).

1.4-*bis-(tertio-amino-alcanoyl)-pipérazine* (IV) se préparent par action d'une amine secondaire sur les composés (III) en milieu chloroformique par exemple :

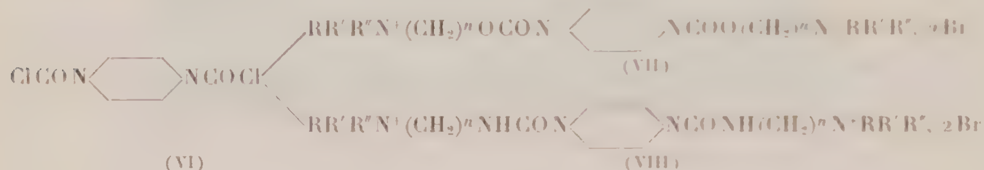


Les sels d'ammoniums quaternaires (V) s'obtiennent en faisant agir sur les bases bitertiaires (IV) un agent d'alcoylation généralement un bromure d'alcoyle dans la proportion moléculaire de 1 à 2 en opérant en

milieu organique anhydre notamment dans l'acétonitrile ou dans l'acétone :



Si A = –OCO– ou –NHCO– on prépare préalablement le dichlorure de l'acide pipérazine N—N'-dicarboxylique (VI) par action du phosgène sur la pipérazine anhydre qu'on fait réagir en milieu organique anhydre, soit sur un tertioamino-alcanol ou sur son dérivé sodé, on obtient alors les amines bitertiaires donnant des sels d'ammoniums quaternaires du type (VII), soit sur une tertio-amino-alcoylamine qui conduit aux amines bitertiaires donnant des sels d'ammoniums quaternaires du type (VIII) :



*Action curarimimétique.* — L'activité curarisante des sels d'ammoniums quaternaires des composés des types (V), (VII) et (VIII) a été déterminée par perfusion lente chez le Lapin conduite dans des conditions telles que les phases successives de la curarisation se déroulent dans des temps voisins de ceux réalisés à partir de la *d*-tubocurarine prise pour étalon.

Les tableaux I et II indiquent la nature des composés étudiés, leur point de fusion, leur toxicité et leur activité curarisante chez le Lapin.

TABLEAU I.

$$RR'R''N^{+}(CH_2)_n - A - N\langle\quad\rangle N - A - (CH_2)_n N^{+}RR'R'',\ 2Br^{-}$$

(II)

| N° conventionnel. | R = R'. | R''. | *n*. | A. | F (°C). |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 1410 HC....... | $-C_2H_5$ | $-CH_2C_6H_5$ | 1 | CO | 194-196 |
| 1411 HC....... | $C_2H_5$ | $CH_2C_6H_5$ | 2 | CO | 207 |
| 1412 HC....... | $-CH_3$ | $-CH_3$ | 2 | OCO | 268-270 |
| 1413 HC....... | $-C_2H_5$ | $-C_2H_5$ | 2 | OCO | 215 |
| 1414 HC....... | $-C_2H_5$ | $-CH_2C_6H_5$ | 2 | OCO | 169 |
| 1427 HC....... | $-CH_3$ | $-CH_2C_6H_5$ | 2 | OCO | 246 |
| 1416 HC....... | $-C_2H_5$ | $-CH_2C_6H_5$ | 3 | NHCO | 225 |
| 1432 HC....... | $-C_2H_5$ | $-C_2H_5$ | 3 | NHCO | 188-189 |

Dans le cas des dérivés du type (V) (1410 HC, 1411 HC), l'intensité de l'action curarisante croît avec la longueur de la chaîne sans que l'index thérapeutique soit notablement affecté.

L'étude de la série des dérivés du type (VII) (1412 HC, 1413 HC, 1414 HC, 1427 HC) montre la supériorité du groupement $(C_2H_5)_2N\ CH_2C_6H_5$ (1414 HC) sur les autres combinaisons de radicaux et distingue un composé (1414 HC) paraissant plein d'intérêt.

TABLEAU II.

| N° conventionnel. | $DL_{50}$ i/v Souris (mg/kg). | Activité curarisante Lapin (mg/kg). Chute tête. | Arrêt respiratoire. | Arrêt cardiaque. | Index thérapeutique (C/T). |
|---|---|---|---|---|---|
| 1410 HC | 8,5 | 2,71 | 7,5 | 13,6 | 0,31 |
| 1411 HC | 1 | 0,264 | 0,728 | 1,05 | 0,26 |
| 1412 HC | 3,5 | 1,25 | 4,23 | 6,00 | 0,35 |
| 1413 HC | 0,44 | 0,17 | 0,45 | 0,92 | 0,38 |
| 1414 HC | 1,05 | 0,076 | 0,235 | 0,516 | 0,072 |
| 1427 HC | 2,25 | 0,64 | 1,89 | 3,45 | 0,28 |
| 1416 HC | 0,53 | 0,054 | 0,126 | 0,259 | 0,10 |
| 1432 HC | 1,50 | 0,46 | 1,2 | 1,91 | 0,30 |
| 343 HC | 6,7 (*) | 1 | 3,35 | 4,30 | 0,14 |
| *d*-tubocurarine | 0,18 (*) | 0,132 | 0,379 | 0,671 | 0,73 |

(*) Corps de référence.

Enfin la dernière série (VII) (1416 HC-1432 HC) ne permet pas d'apprécier avec rigueur l'influence de l'isostérie (O-NH) mais confirme également la supériorité du groupement $(C_2H_5)_2N-CH_2C_6H_5$ et révèle un produit intéressant (1416 HC).

*En résumé*, cette étude a permis de sélectionner deux puissants curarisants (1414 HC, 1416 HC) possédant un index thérapeutique particulièrement favorable et méritant un examen plus approfondi.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER, E. CORTEGGIANI et F. NICOLAS, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 98, 1954, p. 161-182.
(2) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER, E. CORTEGGIANI, P. MULLER et Y. GAY, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 94, 1953, p. 1-22.
(3) R. HAZARD, J. CHEYMOL, P. CHABRIER et F. BOURILLET, *Arch. Int. Pharmacodyn.*, 109, 1957, p. 191-202.

TOXICOLOGIE. — *Sur la toxicité chez la Souris de systèmes chimiques formateurs de radicaux libres inorganiques.* Note de (*) MM. **André Cier**, **Claude Nofre** et **Alain Paquelier**, transmise par M. Henri Hermann.

L'étude toxicologique de systèmes chimiques aptes à former des radicaux libres hydroxyles par activation du peroxyde d'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire a été réalisée d'après les critères de $DL_{50}$ pour 30 jours et courbes de distributions léthales et pondérales. Les auteurs soulignent les analogies entre les effets provoqués par les systèmes chimiques et les radiations ionisantes.

La toxicité des radiations ionisantes sur les organismes peut être attribuée à la radicalisation transitoire de certaines molécules cibles organiques. Cette action peut résulter soit d'une radiolyse directe de ces molécules (effet direct), soit d'une attaque homolytique par des radicaux libres hydroxyles ou perhydroxyles engendrés, comme le peroxyde d'hydrogène, par radiolyse du milieu aqueux environnant (effet indirect).

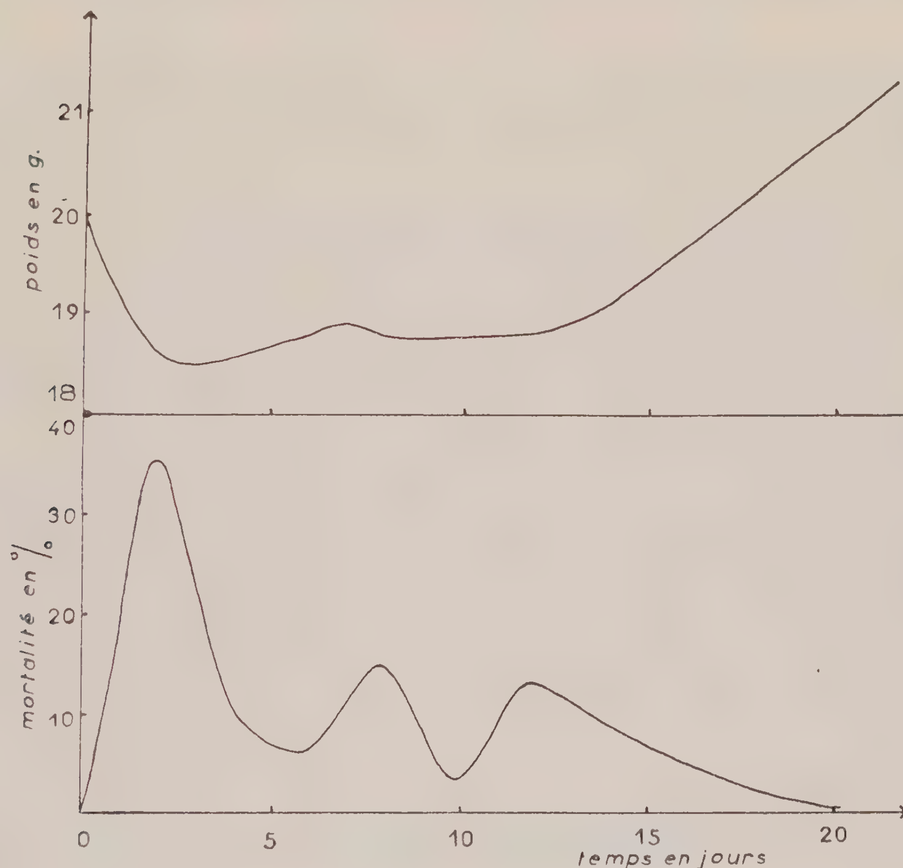
Il ne devrait donc exister, excepté sur le plan quantitatif, aucune différence fondamentale entre les phénomènes physiques (directs) et chimiques (indirects) [1], ce qui nous a incités à étudier la nature des effets que peuvent provoquer des systèmes chimiques susceptibles d'engendrer des radicaux libres hydroxyles ou perhydroxyles. Ces radicaux sont libérés à la suite d'une activation du peroxyde d'hydrogène ou de l'oxygène moléculaire par réaction avec le chélate de l'ion ferreux à l'éthylène diamine tétracétate disodique (EDTA), exalté ou non par l'acide ascorbique [2].

Dans cette Note préliminaire, l'étude est limitée à la toxicité de ces systèmes chez la Souris comparativement à celles du peroxyde d'hydrogène et du chélate ferrique. Il doit être souligné au préalable que ces toxicités ne peuvent être attribuées à un processus de déplacement cationique par l'agent séquestrant, les chélates ferreux ou ferriques à l'EDTA étant en effet beaucoup plus stables que leurs homologues calciques ou magnésiens [3].

Les différents systèmes utilisés sont les suivants : l'éthylène diamine tétracétate disodique monoferrique, chélate I/I (système I); l'éthylène diamine tétracétate disodique monoferreux, chélate I/I (système II); l'éthylène diamine tétracétate disodique monoferreux associé à l'ascorbate monosodique en quantité équimoléculaire (système III). Quant aux systèmes IV et V, ils sont composés respectivement des systèmes II et III et d'une solution de peroxyde d'hydrogène introduite, séparément, en quantité équimoléculaire par rapport aux systèmes.

Les systèmes I, II et III sont préparés sous atmosphère inerte (azote), par réaction en solution aqueuse désoxygénée d'éthylène diamine tétracétate tétrasodique sur les sulfates ferreux ou ferrique et sont conservés en tubes scellés sous azote. Les solutions de peroxyde d'hydrogène sont préparées extemporanément par dilution de peroxyde d'hydrogène concentré de titre vérifié.

L'étude toxicologique a été réalisée sur des souris albinos mâles (Swiss), de poids voisin de 20 g, par injection intrapéritonéale, le volume total de liquide injecté étant inférieur à 0,5 ml dans tous les cas. Pour les systèmes IV et V, l'injection du peroxyde d'hydrogène *in situ* suit immédiatement celle des systèmes ferreux. Le critère de toxicité utilisé est la $DL_{50}$




au 30^e^ jour ($DL_{50}$/30), c'est-à-dire la dose tuant 50 % des animaux en 30 jours, établie à partir du probit de mortalité et de la dose en échelle arithmétique.

Au cours des essais, les variations léthales et pondérales ont été suivies en fonction du temps. Les morts, quand elles se produisent, surviennent en général dans un état de déshydratation qui accompagne un syndrome hémorragique.

Les toxicités des différents systèmes sont exprimées en millimoles par kilogramme souris, relativement à la concentration en EDTA-fer.

Enfin, nous avons déterminé dans des conditions identiques la toxicité du peroxyde d'hydrogène, prise comme toxicité de référence et à laquelle il a été attribué, par rapport aux systèmes, une valeur arbitraire égale à l'unité.

Les résultats obtenus sont réunis ci-dessous :

| | $DL_{50}/30$ (mmol/kg souris). | Toxicité relative (par rapport à $H_2O_2$). |
|---|---|---|
| Peroxyde d'hydrogène | 7,20 | 1,0 |
| Système I | 1,63 | 4,4 |
| » II | 0,72 | 10,0 |
| » III | 0,59 | 12,2 |
| » IV | 0,20 | 36,0 |
| » V | 0,16 | 45,5 |

La courbe de mortalité en fonction du temps, établie avec les six préparations sur 180 souris, pour des doses léthales comprises entre 16 et 84 %, met en évidence une distribution trimodale de la léthalité (*fig.* 1), les valeurs maximales des pics étant situées aux 2^e^, 8^e^ et 12^e^ jours. La courbe de poids traduit deux variations pondérales significatives, la première comprise entre le temps zéro et le 7^e^ jour, la seconde du 7^e^ au 15^e^ jour (*fig.* 1).

La toxicité des systèmes ne peut s'expliquer par un effet cumulatif des différents constituants, comme le montrent les valeurs de toxicité relative.

Leur activité chimique a été liée (2,6) à la formation de radicaux libres hydroxyles HO engendrés par transfert d'électron, soit à partir du peroxyde d'hydrogène par réaction de Fenton, soit à partir de l'oxygène moléculaire. Ce mode d'action explique sans doute les analogies qui existent entre les phénomènes observés et ceux provoqués par les radiations ionisantes tant sur la distribution de la mortalité (1) que sur les variations pondérales (3).

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) M. K. Austin, M. Miller et H. Quastler, *Radiation Research*, 5, 1956, p. 303.
(2) A. Cier et C. Nofre, *Bull. Soc. Chim.*, 1959, p. 1523.
(3) L. F. Lamerton, L. A. Elson, E. B. Harris et W. R. Christensen, *Brit. J. Radiol.*, 26, 1953, p. 510 et 568.
(4) G. Scholes et J. Weiss, *Radiation Research*, Supplément I, 1959, p. 177.
(5) G. Schwarzenbach et coll., *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947, p. 1798; 34, 1951, p. 576 et 1503.
(6) J. Weiss, *Experienta*, 9, 1953, p. 61; *Nature*, 181, 1958, p. 825.

(*Laboratoire de Chimie de la Section technique, 108, boulevard Pinel, Paris, 3^e^; et Laboratoire de Pharmacie chimique et pharmacologie de la Faculté Mixte de Médecine et Pharmacie de Lyon.*)

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Étude électromyographique des pseudo-aspects de dégénérescence musculaire observés parfois à la suite de lésions corticales.* Note (*) de MM. **René Humbert**, **Paul Laget** et **Donatien Guihard**, présentée par M. Léon Binet.

Réponse myotonique aux excitations électriques de longue durée au cours d'un syndrome cortical. Électromyogramme montrant une activité répétitive prolongée d'unités motrices saines ne présentant aucun signe de dégénérescence neurogène. Discussion des mécanismes neuro-physiologiques possibles à l'origine de cette activité.

Dans certains cas très rares de lésions corticales diffuses portant plus spécialement sur la région pariéto-temporale, on peut observer des paralysies d'allure radiculaire ou périphérique, se traduisant à l'examen électrique par une « *réaction de ralentissement* » (R. R.) semblable à celle qu'on observe dans les dégénérescences wallériennes d'origine neurogène.

La clinique et le caractère en général fugace de la R. R. interdisait *a priori* de conclure malgré l'identité surprenante des réactions électriques, à l'existence d'une véritable dégénérescence.

Les auteurs ont eu l'occasion d'examiner un cas de ce genre dans lequel le ralentissement particulièrement accentué donnait à la réponse musculaire aux excitations galvaniques tous les caractères de la contraction myotonique.

Grâce à un dispositif spécial d'excitation (stimulateur télécommandé) ne perturbant pas l'enregistrement de l'activité bioélectrique musculaire, ils ont pu pratiquer l'étude électromyographique des contractions très prolongées déclenchées par des stimulus de longue durée (300 ms).

L'électromyogramme s'est révélé tout à fait différent de celui observé dans les dégénérescences neurogènes périphériques.

En effet, on ne constate pas de potentiels de *fibrillation provoquée*, mais une activité répétitive de longue durée d'unités motrices d'aspect sensiblement normal.

L'interprétation de ce phénomène est délicate, mais il leur paraît possible, compte tenu des observations qu'ils ont pu faire antérieurement sur les mécanismes du ralentissement de la contraction musculaire [1] de proposer une explication.

Le stimulus déclenchant serait l'excitation des fibres sensitives cutanées, les courants stimulants de longue durée utilisés ne présentant pas, tout au moins dans certains cas, un voltage suffisant pour provoquer la réponse des fibres nerveuses motrices.

Les influx centripètes parviendraient à des motoneurones dont l'état central d'excitation serait profondément perturbé, du fait de la lésion

corticale, et amèneraient ainsi le déclenchement d'une activité répétitive prolongée de ces neurones.

Notons qu'au cours de ces expériences il leur est apparu que le relèvement du niveau de vigilance du patient était susceptible de raccourcir notablement la durée de l'activité électromyographique et de la contraction musculaire qu'elle conditionne.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) R. Humbert, A. Dehouve et P. Laget, *Journal de Radiologie et d'Électrologie*, 39, 1958, p. 737.

MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. — *Note préliminaire sur la chimiothérapie expérimentale de la fièvre aphteuse.* Note (*) de MM. **Jean Verge**, **Raymond Ferrando**, **Nguyen P. Buu-Hoï**, Mme **Léone Dhennin**, MM. **Michel Sy** et **Louis Dhennin**, présentée par M. Gaston Ramon.

Il est montré que certaines substances chimiques, en particulier le 1-nitroso 2-naphtol, possèdent une activité chimiothérapeutique vis-à-vis de l'infection expérimentale du cobaye par le virus de la fièvre aphteuse.

On sait que si les infections dues aux virus pathogènes de grandes et moyennes dimensions peuvent souvent être influencées par des substances chimiques ([1]), le problème de la chimiothérapie des maladies provoquées par des virus de petites dimensions reste encore à peu près entier; le virus de la fièvre aphteuse appartient à ce dernier groupe, puisqu'il s'agit de corpuscules dont le diamètre est seulement de l'ordre de 10 mμ. Récemment, des tentatives d'inhibition chimique de virus végétaux de dimensions analogues, comme par exemple le virus de la mosaïque du tabac, ont été effectuées ([2]), et il nous a semblé intéressant d'étudier, de notre côté, l'action de certaines substances chimiques antibactériennes et antimétaboliques dont nous avons effectué la synthèse sur l'évolution de l'infection expérimentale du cobaye par le virus de la fièvre aphteuse.

Deux variétés de ce virus ont été utilisées au cours de nos recherches : d'une part, le virus O (type Vallée), d'origine bovine adapté au cobaye, et d'autre part, le virus A (type Vallée). L'inoculation de ces virus se fait par voie intradermique dans le coussinet plantaire de la patte postérieure gauche des cobayes, à raison de 0,25 ml de virus aphteux dilué au 1/500e. L'administration des substances chimiques éprouvées est effectuée 2 h avant cette inoculation, et poursuivie à raison d'une ou de deux injections par jour. Les injections sont faites par la voie sous-cutanée, parfois par la voie intrapéritonéale, les produits étant dissous ou mis en suspension dans l'huile ou dans l'eau.

Chez les animaux témoins, on assiste à une généralisation de la fièvre aphteuse au bout de 48 h. La notation concernant les lésions observées est représentée par les sigles suivants :

1° aphte primaire au niveau de la patte inoculée avec le virus, cette lésion étant plus ou moins importante selon le nombre de traits horizontaux (≠, ≢);

2° extension à la deuxième patte postérieure, par formation d'aphtes secondaires, le nombre de traits horizontaux correspondant à la grosseur des aphtes (≠ ⁄, ≢ ⁄, ≢ ≠, etc.);

3° *a* correspond à la généralisation de l'infection aux pattes antérieures;

4° *b* correspond enfin à la généralisation à la cavité buccale.

Dans ces conditions, les cobayes témoins ont donné les résultats suivants :

*Virus O.*

| Animal. | 1er jour. | 2e jour. |
|---|---|---|
| 1.... | ≠ . . . | ≠ ≠ *a* . |
| 2.... | ≠ . . . | ≠ ≠ *a* . |
| 3.... | ≠ . . . | ≠ ≠ *a* . |
| 4.... | ≠ . . . | ≠ ≠ . *b* |
| 5.... | ≠ . . . | ≠ ≠ *a* . |

*Virus A.*

| Animal. | 1er jour. | 2e jour. | 3e jour. |
|---|---|---|---|
| 1.... | ≠ ⌿ . . | ≠ ≠ . . | ≠ ≠ *a b* |
| 2.... | ≠ ≠ . . | ≠ ≠ *a* . | ≠ ≠ *a* . |
| 3.... | ≠ ≠ . . | ≠ ≠ *a* . | ≠ ≠ *a* . |
| 4.... | ≠ . . . | ≠ ≠ *a b* | ≠ ≠ *a b* |
| 5.... | ≠ ≠ . . | ≠ ≠ *a b* | ≠ ≠ *a b* |

Parmi une vingtaine de substances étudiées, les suivantes ont manifesté une action retardatrice plus ou moins importante vis-à-vis de l'infection : 1° 1-nitroso 2-naphtol (I); 2° azine du 2-(3.4-diméthoxybenzoyl) thiophène (II); 3° thiosemicarbazone de l'isatine (III); 4° isonitrosomalonylguanidine (IV); 5° 1-nitroso 2-naphtol 3.6-disulfonate de sodium (V); 6° *ortho*-nitrophénol (VI); 7° 4-nitroquinoléine 1-oxyde (VIII). La substance qui s'est révélée jusqu'à présent la plus efficace est le 1-nitroso 2-naphtol, qui, par administration de deux injections intrapéritonéales par jour à une dose de 10 mg/kg chacune, a donné les résultats suivants :

*Virus O.*

| Animal. | 1er jour. | 2e jour. | 3e jour. | 4e jour. |
|---|---|---|---|---|
| 6.......... | . . . . | . . . . | . . . . | . . . . |
| 7.......... | ⌿ . . . | ⌿ . . . | ⌿ . . . | ⌿ . . . |
| 8.......... | . . . . | . . . . | . . . . | . . . . |
| 9.......... | . . . . | . . . . | . . . . | . . . . (*) |
| 10.......... | . . . . | . . . . | . . . . (**) | |

(*) Mort.
(**) Mort (arrêt du traitement).

*Virus A.*

| Animal. | 1er jour. | 2e jour. | 3e jour. | 4e jour. |
|---|---|---|---|---|
| 11.......... | ⌿ . . . | ⌿ . . . | ⌿ . . . | ⌿ . . . |
| 12.......... | ⌿ . . . | ⌿ . . . | ⌿ . . . | ⌿ . . . |
| 13.......... | ⌿ . . . | ⌿ . . . | ⌿ . . . | ⌿ . . . |
| 14.......... | ⌿ . . . | ≠ . . . | ≠ . . . | ≠ . . . |

Les résultats concernant les autres substances sont résumés ci-dessous :

*Substance II* (10 mg/kg), *virus A.*

| Animal. | 1er jour. | 2e jour. | 3e jour. |
|---|---|---|---|
| 15... | ⌿ . . . | ≠ . . . | ≠ ≠ . . |
| 16... | ⌿ . . . | ⌿ . . . | ⌿ . . . |
| 17... | . . . . | . . . . | . . . . |
| 18... | ⌿ . . . | ≠ ≠ *a* . | ≠ ≠ *a* . |

*Substance III* (20 mg/kg), *virus O.*

| Animal. | 1er jour. | 2e jour. | 3e jour. |
|---|---|---|---|
| 19... | ≠ ≠ . . | ≠ ≠ . . | ≠ ≠ *a* . |
| 20... | ≠ . . . | ≠ ⌿ . . | ≠ ≠ *a* . |
| 21... | ≠ . . . | ⌿ . . . | ≠ . . . |

*Substance IV* (15 mg/kg), *virus O.*

| Animal. | 1er jour. | 2e jour. | 3e jour. |
|---|---|---|---|
| 22... | ⌿ . . . | ≠ . . . | ≠ . . . . (*) |
| 23... | . . . . | ≠ . . . | ≠ . . . |
| 24... | . . . . | ≠ . . . | ≠ . . *b* |
| 25... | ≠ . . . | ≠ . . . | ≠ ≠ . . |

(*) Mort

*Substance V* (15 mg/kg), *virus O.*

| Animal. | 1er jour. | 2e jour. | 3e jour. |
|---|---|---|---|
| 26... | ≠ . . . | ≠ ≠ . . | ≠ ≠ . . |
| 27... | . . . . | . . . . | ≠ ≠ *a* . |
| 28... | ⌿ . . . | ≠ ⌿ . . | ≠ . . . |

*Substance VI* (15 mg/kg), *virus O.*

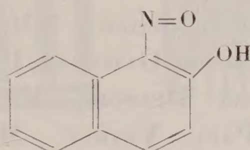
| Animal. | 1er jour. | 2e jour. | 3e jour. |
|---|---|---|---|
| 29... | $\not-$ . . . | ≢ . . . | ≢ . *a* . |
| 30... | $\not-$ . . . | ≠ . . . | ≠ ≠ *a* . |
| 31... | $\not-$ . . . | ≢ . . . | ≢ . *a* . |

*Substance VII* (10 mg/kg), *virus O.*

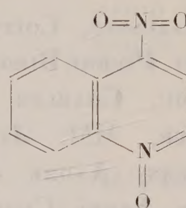
| Animal. | 1er jour. | 2e jour. |
|---|---|---|
| 32... | . . . . | . . . . (*) |
| 33... | . . . . | . . . . |
| 34... | $\not-$ . . . | $\not-$ . . . |
| 35... | ≠ . . . | ≠ . . . |

(*) Mort.

Il est à remarquer que les deux substances qui semblent être les plus actives (bien qu'elles soient également toxiques aux doses utilisées), à savoir le 1-nitroso 2-naphtol et le 4-nitroquinoléine 1-oxyde, possèdent par ailleurs des propriétés biologiques intéressantes et ont des structures chimiques assez voisines. Le 1-nitroso 2-naphtol possède en effet une forte




(I)




(II)

activité bactériostatique vis-à-vis des germes à Gram positif et négatif, dont il inhibe *in vitro* la croissance aux concentrations suivantes :

*Klebsiella* : 1/32 000e; *E. coli* : 1/32 000e; Staphylocoque (souche Londres) : 1/64 000e; Staphylocoque (souche 133) : 1/64 000e; Streptocoque : 1/32 000e; Entérocoque : 1/16 000e; *Proteus* : 1/64 000e.

Quant au 4-nitroquinoléine 4-oxyde, on sait que c'est une substance cancérigène, provoquant des tumeurs aussi bien par badigeonnage que par injection. Nous poursuivons ces recherches en vue, d'une part, de réduire la toxicité des substances déjà étudiées, et d'autre part, de trouver des substances actives nouvelles.

(*) Séance du 16 mai 1960.

(1) *Cf.* N. P. Buu-Hoï, P. Gley, N. D. Xuong et A. Bouffanais, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 2582; N. P. Buu-Hoï, A. Bouffanais, P. Gley, N. D. Xuong et N. H. Nam, *Experimentia*, 12, 1956, p. 73.

(2) *Voir* par exemple G. Kooistra, *Acta Botan. Neerl.*, 8, 1959, p. 373.

A 15 h 40 m l'Académie se forme en Comité secret.

## COMITÉ SECRET.

Sur la proposition du Comité national de géographie, la délégation française à l'Assemblée générale de l'Union géographique internationale, qui se tiendra à Stockholm, du 6 au 12 août 1960, est ainsi constituée :

M. **Henri Gaussen**, Correspondant de l'Académie; MM. **Max Sorre**, **Georges Chabot**, **Pierre Birot**, **Jean Dresch**, **André Guilcher**, **Pierre George**, **Aimé Perpillou**, **Charles Robequain**, **Jean Despois**, Mme **Jacqueline Beaujeu-Garnier**, MM. **Jean Tricart**, **Paul Veyret**, **Max Derruau**, **Francis Ruellan**, **André Journaux**, **Pierre Monbeig**, **René Clozier**, **Louis Hurault**, **André Cholley**, Mlle **Miriem Foncin**, M. **André Libault**.

La séance est levée à 16 h 35 m.

L. B.